ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 19 MAI 1937.

PRÉSIDENCE DE M. EMMANUEL LECLAINCHE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** adresse ampliation du décret, en date du 11 mai 1937, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **Louis Martin** pour occuper dans la Division des Académiciens libres la place vacante par le décès de M. *J. Charcot.*

Il est donné lecture de ce décret.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'intégration logique des équations différentielles linéaires.* Note de M. **Jules Drach.**

On indique ici une façon de présenter la théorie classique, due à M. Émile Picard [1], du *groupe de rationalité* des équations différentielles *linéaires* (extension de la théorie de Galois), qui la met en harmonie avec l'exposé adopté pour l'*intégration logique* des équations différentielles ordinaires quelconques [2]. On n'ajoute d'ailleurs rien d'essentiel à cette théorie; on l'éclaire autrement. Soit l'équation

$$(1)\qquad F(y) = y^{(n)} + p_1 y^{(n-1)} + \ldots + p_n y = 0$$

dont, *pour fixer les idées*, les coefficients p_i appartiennent au *domaine* $[R_0]$ formé de toutes les fonctions rationnelles de x à coefficients constants. (Ce domaine $[R_0]$ sera *étendu* plus tard). On suppose que l'équation n'admet

---

[1] Cf. Émile Picard, *Traité d'Analyse*, 3, Chap. XVII, 2e et 3e éditions.

[2] *Proceedings of the International Congress*, Cambridge, 1, 1912, p. 438-497.

ni solution *rationnelle* en x, ni solution *algébrique* en x; on devra réaliser cette condition. Si $y_1, \ldots, y_n$ sont un système *fondamental* de solutions de (1), on remplace les équations $F(y_i) = 0$ par un système

$$(\Sigma) \qquad \frac{D}{1} = \frac{D_1}{p_1} = \ldots = \frac{D_n}{p_n},$$

où $D \neq 0$ et où les D_i sont des déterminants dont les quotients sont *tous les invariants différentiels*, distincts, *du groupe linéaire général* G_{n^2} des transformations $Y_i = \Sigma \alpha_{ik} y_k$, où les y_i sont fonctions de x, non transformé.

I. Si le système (Σ) est *irréductible*, c'est-à-dire s'il n'existe aucune relation rationnelle entre $x, y_1, \ldots, y_n, \ldots, y_n^{(n-1)}$ *compatible* avec Σ, donc vérifiée par un système fondamental, on ne peut distinguer entre les systèmes fondamentaux. L'équation (1) est *générale* et les fonctions $y_1, \ldots, y_n$ sont *attachées* dans $[R_0]$ au groupe général G_{n^2}. Leur étude peut être faite *localement* au voisinage des points singuliers de l'équation (1).

II. Si le système (Σ) est *réductible*, on peut, en ajoutant des relations rationnelles convenables (S) entre $x, y_1, \ldots, y_n, y'_1, \ldots, y_n^{(n-1)}$ obtenir un système irréductible satisfait par certains systèmes fondamentaux seulement. Considérons *a priori* les systèmes irréductibles *réguliers* : ce sont ceux qui renferment le plus grand nombre d'équations d'ordre zéro, puis le plus grand nombre d'équations d'ordre 1, etc., enfin ceux pour lesquels la résolvante algébrique irréductible dont dépend une combinaison linéaire des dérivées *principales* de (S) (résolvante de Galois) a le degré le plus petit. Un système (S) comprend k équations $f_1 = 0, \ldots, f_k = 0$ dont les polynomes premiers membres ne sont pas toujours *fonctionnellement* distincts, mais aucun d'eux ne s'exprime sous forme de polynome avec les autres, les coefficients étant des fonctions rationnelles de x.

Posons $P = \Sigma u_i f_i = P(Y)$, les u_i étant des fonctions rationnelles de x, indéterminées, et $Y_1, \ldots, Y_n$ les éléments d'une solution de (S), de sorte que $P(Y)$ est une abréviation pour $P(x, Y_1, \ldots, Y_n, Y'_1, \ldots, Y_n^{(n-1)})$, et faisons sur les Y_i une transformation linéaire *arbitraire* (α), $Y_i = \Sigma \alpha_{ik} y_k$, qui entraîne $Y'_i = \Sigma \alpha_{ik} y'_k$, etc.; les y_i sont alors un système fondamental *quelconque*. On aura $P(Y) = \Sigma l_m(\alpha_{ik}) \xi_m(y)$ *où l'on suppose le nombre* $(\rho + 1)$ *des* l_m, qui ne dépendent que des α_{ik}, *réduit à son minimum* [celui des $\xi_m(y)$ l'est aussi]. Une nouvelle transformation $y_k = \Sigma b_{kj} z_j$, donne $Y_i = \Sigma \gamma_{ij} z_j$ avec $\gamma_{ij} = \Sigma \alpha_{ik} b_{kj}$, entraîne $P(Y) = \Sigma l_m(\gamma_{ik}) \xi_m(z)$. On conclut de là à la fois : $l_m(\gamma_{ik}) = \Sigma \lambda_{mj}(b_{ik}) l_j(\alpha_{ik})$ et $\xi_m(y) = \Sigma \lambda'_{jm}(b_{ik}) \xi_j(z)$.

Les polynomes $l_m(\alpha_{ik})$, que j'appelle *coordonnées de* P, subissent donc, pour une transformation linéaire des α_{ik}, une transformation linéaire. Si (α)

est la transformation identique ($\alpha_{ik} = \varepsilon_{ik}$), les $l_m(\alpha_{ik})$ se réduisent à des constantes L_m non toutes nulles; on a donc $P(Y) = \Sigma L_m \xi_m(Y)$.

Ces remarques faites, les k équations de (S) peuvent s'écrire, en posant

$$\frac{df}{dx} = X(f) = \frac{\partial f}{\partial x} + \sum \frac{\partial f}{\partial y_i} y'_i + \ldots - \sum \frac{\partial f}{\partial y_i^{(n-1)}} (p_1 y_i^{(n-1)} + \ldots + p_n y_i),$$

sous la forme

$$\begin{aligned} P(Y) &= \Sigma l_m(\alpha_{ik}) \quad \xi_m(y) = 0, \\ \frac{dP}{dx} = X(P) &= \Sigma l_m(\alpha_{ik}) \quad X\xi_m(y) = 0, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \frac{d^{k-1}P}{dx^{k-1}} = X_{k-1}(P) &= \Sigma l_m(\alpha_{ik}) X_{k-1}\xi_m(y) = 0, \end{aligned}$$

l'équation $d^kP/dx^k = 0$ étant une conséquence de celles-là.

Le nombre $(\rho + 1)$ *des* l_m *ne peut être inférieur ou égal à* k *:* on en déduirait des relations rationnelles vérifiées par les y_i, système fondamental quelconque qui, si elles étaient des identités, entraîneraient une relation linéaire à coefficients constants entre les ξ_i. *Il n'est pas supérieur à* $k + 1$.

Car on peut tirer des k relations (S) les expressions de k des l_m (par exemple $l_1, \ldots, l_k$) au moyen des autres

$$l_m(\alpha_{ik}) + l_{k+1}(\alpha_{ik})\Omega_{1m}(y) + l_{k+2}(\alpha_{ik})\Omega_{2m}(y) + \ldots = 0 \qquad (m = 1, \ldots, k)$$

et la dérivation en x donne des identités $l_{k+1} X\Omega_{1m} + l_{k+2} X\Omega_{2m} + \ldots = 0$, d'où l'on conclut $X\Omega_{1m} = 0$, $X\Omega_{2m} = 0$, ...

Les équations $\Omega_{1m}(y) = c_{1m}$ $(m = 1, \ldots, k)$ forment un système compatible, si l'on prend pour les c_{1m} ce que donnent les premiers membres en y faisant $x = x_0$, $y_1 = y_{10}$, ..., $y'_1 = y''_{10}$, ...; elles comprennent k équations distinctes. Il en est de même des équations $\Omega_{2m}(y) = c_{2m}$, qui s'y ajoutent. Les relations $c_{2m}\Omega_{1m}(y) - c_{1m}\Omega_{2m}(y) = 0$ ne peuvent être que des identités, sans quoi on aurait plus de k équations. Si elles sont des identités, on en conclut (eu égard à la forme des Ω, quotients de déterminants formés avec $\xi_1, \ldots, \xi_k, \xi_{k+1}, \xi_{k+2}$) une relation linéaire et homogène à coefficients constants entre les ξ_i.

On a donc $\rho = k$ et le système (S) peut s'écrire sous la *forme normale*

$$(S_1) \qquad \frac{l_m(\alpha_{ik})}{l_0(\alpha_{ik})} = \Omega_m(x \mid y) \quad (m = 1, \ldots, \rho), \quad \text{avec } L_0 \neq 0,$$

où il est clair que $y_1, \ldots, y_n$ *sont une solution du système initial* (S) *si*

$$(A) \qquad \frac{l_m(\alpha_{ik})}{l_0(\alpha_{ik})} = \frac{L_m}{L_0}$$

et seulement dans ce cas. Les ρ équations (A) sont les *équations de définition* d'un groupe Γ, portant sur les coefficients α_{ik} des transformations (α), qui conduisent d'une solution (Y) de (S_1) à une autre solution (y).

Les $l_m(\alpha_{ik})$ sont les invariants *relatifs* de Γ; les $\Lambda_m = l_m/l_0$ sont les invariants *absolus*. Ils ne sont pas fonctionnellement distincts, mais vérifient des relations entières homogènes $F_i(l_0, l_1, \ldots, l_\rho) = 0$ ($\iota = 1, \ldots, r$).

a. Si, au lieu des Y_i, on considère le système y_i qui en dérive par la transformation (α), les équations de passage de la solution y_i à z_i, sont

$$(\Lambda_\alpha) \qquad \frac{l_m(\alpha_{ik})}{l_0(\alpha_{ik})} = \frac{l_m(\gamma_{ik})}{l_0(\gamma_{ik})} \quad \text{avec} \quad \gamma_{ij} = \Sigma \alpha_{ik} b_{kj}.$$

Ce sont les équations de définition du groupe *transformé* Γ_α de Γ par la transformation (α). Le système qui définit les y_i est *régulier*, quels que soient les α_{ik}; *tous les systèmes irréductibles* (S) *sont donc réguliers*.

b. On observe que, si les $l_m(\alpha_{ik})$ sont les coordonnées de P, *ils peuvent aussi être pris pour coordonnées de* dP/dx ou X(P), de d^2P/dx^2 etc. Il en résulte que le passage du système (S) au système (S_1) peut se faire en faisant subir à $Y_1, \ldots, Y_n$; $Y'_1, \ldots, Y'_n$; ... une même transformation (α) où *la nature des* α_{ik}, $y_1, \ldots, y_n$; $y'_1, \ldots, y'_n$; ... *reste quelconque*.

Considérons une transformation $Z_i = \Sigma\beta_{ik} Y_k = \Sigma\gamma_{ij} y_j$ avec $\gamma_{ij} = \Sigma\beta_{ik} b_{kj}$, où les β_{ik} satisfont aux conditions $l_m(\beta_{ik})/l_0(\beta_{ik}) = L_m/L_0$; les Z_i sont encore une solution du système initial aux Y_i; on a donc

$$\frac{l_m(\gamma_{ik})}{l_0(\gamma_{ik})} = \frac{l_m(\alpha_{ik})}{l_0(\alpha_{ik})} = \Omega_m(x \mid y),$$

quels que soient les b_{kj} et les y_i. Remplaçons les n^2 quantités $y_1, \ldots, y_n$; $y'_1, \ldots, y_n^{(n-1)}$ par 1 ou 0, de manière que dans le déterminant à n lignes formé avec ces éléments, tous les éléments soient nuls, sauf ceux de la diagonale principale égaux à 1; on trouve $\alpha_{ik} = d^{k-1} Y_i/dx^{k-1} = Y_i^{(k-1)}$ et $\gamma_{ik} = Z_i^{(k-1)}$. Le système ($S_2$), qui remplace ($S_1$), s'écrit alors

$$(S_2) \qquad \frac{l_m(Z_i^{(k-1)})}{l_0(Z_i^{(k-1)})} = \frac{l_m(Y_i^{(k-1)})}{l_0(Y_i^{(k-1)})} = \omega_m(x) \quad (m = 1, \ldots, \rho);$$

il exprime que les $[l_m(Y_i^{(k-1)})]/[l_0(Y_i^{(k-1)})]$ sont *tous les invariants différentiels* du groupe Γ *étendu* en y regardant les Y_i comme fonction de x et qu'*ils sont rationnels* en x.

L'équation (1) est *spéciale :* Les fonctions $Y_1, \ldots, Y_n$ sont définies aux transformations près de Γ, et les invariants différentiels de Γ sont des

fonctions rationnelles de x, d'où le nom de *groupe de rationalité* donné à Γ. Je dis que les Y_i sont *attachés* au groupe Γ dans le domaine $[R_0]$.

Remarques. — Les $l_m(\alpha_{ik})$ ne sont définis qu'à une transformation linéaire près; on peut en profiter pour *réduire*, suivant les méthodes de la théorie des formes, les relations $F_i(l_0, l_1, \ldots, l_\rho) = 0$. La forme (S_2) donne pour (Γ) une expression *indépendante* de x, donc de l'équation (1) de départ; on peut l'obtenir *a priori*, en partant d'une théorie abstraite des groupes. Comme on n'a pas eu à préciser le choix des Y_i, le groupe (Γ) ne dépend pas de la solution dont on est parti. Enfin on n'a eu à s'occuper que d'*invariance formelle*, la théorie de Lagrange *étendue* n'interviendra que dans la réduction *théorique* d'une équation (1) générale.

c. Système résolvant. — Pour obtenir le *système résolvant* dont dépend la détermination des invariants $[l_m(Y_i^{(k-1)})]/[l_0[(Y_i^{(k-1)})]$ donnés *a priori*, on part des équations $\gamma_{ij} = \Sigma\alpha_{ik}b_{kj}$ où les b_{kj} sont arbitraires, d'où l'on a conclu : $l_m(\gamma_{ik}) = \Sigma\lambda_{m,j}(b_{ik})\,l_j(\alpha_{ik})$ et l'on formera un système de b_{kj} donnant une transformation infiniment voisine de la transformation identique $\gamma_{ik} = \alpha_{ik} + \varepsilon\theta_{ik}$ de telle sorte que l'accroissement de α_{ik} soit $\varepsilon X(\alpha_{ik})$, où l'on a posé $\alpha_{ik} = Y_i^{(k-1)}$. Il suffit de prendre $\theta_{ik} = \alpha_{i,k+1}$ pour $k+1 \leq n$ et $\theta_{in} = -(p_1\alpha_{in} + p_2\alpha_{i,n-1} + \ldots + p_n\alpha_{i1})$, ce qui détermine les b_{ij}. Les équations écrites plus haut donnent alors : $dl_m(\alpha_{ik})/dx = \Sigma A_{m,j,s}p_s l_j(\alpha_{ik})$, où les $A_{m,j,s}$ sont des constantes connues. C'est le *système résolvant pour les invariants relatifs;* on en déduit celui pour les invariants *absolus* $\Lambda_m = l_m/l_0$. Lorsque Γ est le groupe de rationalité *il a une solution rationnelle* $\Lambda_m = \omega_m(x)$ et *une seule*, satisfaisant aux relations $F_i(1, \Lambda_1, \ldots, \Lambda_\rho) = 0$. On le démontre aisément.

M. **Gabriel Bertrand** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de MM. Oskar Eckstein, Albert Bruno et J. W. Turrentine, *Kennzeichen des Kalimangels. Signes de manque de potasse. Potash Deficiency Symptoms*, avec la collaboration de G. A. Cowie et G. N. Hoffer, dont il a écrit la *Préface*.

M. **Maurice d'Ocagne** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. René Lambert, intitulé *Structure générale des nomogrammes et des systèmes nomographiques*, dont il a écrit la *Préface*, et dans lequel est abordée pour la première fois l'étude des systèmes nomographiques constitués par un ensemble de p nomogrammes à n variables $(n > p)$.

ÉLECTIONS.

Par l'unanimité de 43 votants, MM. E. **Picard**, H. **Deslandres**, A. **Lacroix**, R. **Bourgeois**, G. **Perrier**, Ch. **Fabry** sont désignés pour faire partie du Conseil de l'Observatoire de Paris.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire d'*Électricité industrielle* du Conservatoire national des Arts et Métiers, pour la première ligne M. *Édouard Lefrand* obtient 38 suffrages contre 1 à M. *Léon Bouthillon ;* pour la seconde ligne, M. *Léon Bouthillon* obtient 33 suffrages; il y a 1 bulletin blanc.

En conséquence la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne.............. M. **Édouard Lefrand**.
En seconde ligne.............. M. **Léon Bouthillon**.

CORRESPONDANCE.

Le **Président du Comité des Journées médicales internationales de Paris** fait savoir à l'Académie que ces réunions se tiendront du 26 au 30 juin 1937, à l'occasion de l'Exposition Internationale.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Les propriétés ergodiques des suites des probabilités en chaîne*. Note de MM. **Nicolas Kryloff** et **Nicolas Bogolioùboff**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Dans cette Note nous allons reprendre l'étude des suites d'épreuves répétées faites avec un système S et régies par une loi des probabilités en

chaîne. Nous allons utiliser ici les mêmes conditions et définitions que dans notre Note précédente [1].

Désignons par $x, x_1, \ldots, x_n, \ldots$, les états que peut prendre S dans une suite d'épreuves successives. Alors, si l'état initial x appartient à l'ensemble $\mathfrak{C}_k$, on a presque certainement

$$\frac{1}{n}\sum_{q=1}^{n} f(x_q) \to \int_{\Omega} f\, dm_q \qquad (n \to \infty),$$

où $f(x)$ est une fonction quelconque de L_{Ω}.

Vu cette propriété ergodique, nous allons appeler $\mathfrak{C}_1, \ldots, \mathfrak{C}_{\alpha+1}$ les ensembles quasi ergodiques. Dans le cas où $\alpha = 0$, c'est-à-dire, quand le simplex $\mathfrak{R}$ se réduit à un point, le seul ensemble quasi ergodique est Ω lui-même. En étudiant les propriétés des ensembles quasi ergodiques nous avons démontré que presque certainement les états de la suite $x, x_1, \ldots, x_n, \ldots$, à partir d'une valeur suffisamment grande de n, appartiennent tous à un même ensemble quasi ergodique et cela quel que soit l'état initial x. La probabilité pour que ces états appartiennent justement au $k^{\text{ième}}$ ensemble $\mathfrak{C}_k$ est égale à $\varphi_k(x)$.

De là s'ensuit qu'existe presque certainement la moyenne

$$\lim_{n\to\infty} \frac{1}{n}\sum_{q=1}^{n} f(x_q)$$

de la variable aléatoire $f(x)$ (de L_{Ω}) dans la suite d'épreuves successives et que cette moyenne est égale à une des grandeurs

$$\int_{\Omega} f\, dm_1, \quad \ldots, \quad \int_{\Omega} f\, dm_{\alpha+1},$$

respectivement avec les probabilités $\varphi_1(x), \ldots, \varphi_{\alpha+1}(x)$.

On voit ainsi que les mesures transitives $m_1(\mathfrak{U}), \ldots, m_{\alpha+1}(\mathfrak{U})$ sont les valeurs possibles pour la fréquence moyenne du séjour de l'état de S dans l'ensemble $\mathfrak{U}$.

Étudions maintenant l'effet d'une petite perturbation de la loi des probabilités en chaîne. Soit S_{ε} le système perturbé décrit par un opérateur T_{ε} vérifiant les mêmes conditions que l'opérateur T pour le système non perturbé. Nous allons supposer naturellement que le paramètre ε ne peut

(1) N. KRYLOFF et N. BOGOLIOÙBOFF, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1386.

prendre que des valeurs suffisamment petites et que $\| T_\varepsilon - T \| \to 0$ quand $\varepsilon \to 0$. Soit $\mathfrak{K}$, comme toujours, le simplex des mesures invariantes pour le système non perturbé et $\mathfrak{K}_\varepsilon$, celui pour le système perturbé. Nous avons démontré que, pour ε suffisamment petit, le nombre des dimensions de $\mathfrak{K}_\varepsilon$ n'est pas supérieur à celui de $\mathfrak{K}$ et que tout point de $\mathfrak{K}_\varepsilon$ peut être approché par un point de $\mathfrak{K}$ avec une erreur s'évanouissant avec ε. On constate ici que toute mesure transitive pour le système perturbé peut être identifiée, en première approximation, avec une mesure invariante (non transitive en général) pour le système non perturbé. Nous avons démontré aussi que tout point de $\mathfrak{K}$, c'est-à-dire toute mesure invariante pour le système non perturbé peut devenir transitive pour le système perturbé d'une façon adéquate.

Ainsi les points extrêmes de $\mathfrak{K}$ correspondant à des valeurs possibles de la fréquence moyenne du séjour, les points intérieurs de $\mathfrak{K}$ correspondent à des valeurs de cette fréquence qui peuvent devenir possibles sous l'effet de la petite perturbation de la loi des probabilités.

Les résultats que nous avons obtenus pour les chaînes discrètes régies par un seul opérateur T se généralisent immédiatement à des chaînes continues régies par les opérateurs $T_t (t > 0)$ vérifiant la relation $T_{t+\tau} = T_t T_\tau$ si, bien entendu l'on admet que pour un $t_0 > 0$ il existe un opérateur complètement continu V tel que $\| T_{t_0} - V \| < 1$. Les résultats qu'on peut obtenir pour le cas des chaînes continues sont même un peu plus forts étant donné que dans ce cas les opérateurs T_t convergent vers l'opérateur limite non seulement au sens de Césaro mais aussi au sens ordinaire : $\| T_t - T_\infty \| \leq M e^{-\nu t}$, où M et ν sont des constantes positives.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorème général fournissant l'argument des points singuliers situés sur le cercle de convergence d'une série de Taylor.* Note de M. **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soit $f(z)$ une fonction représentée par la série $\Sigma a_n z^n$ de rayon de convergence fini, non nul, $0 < R < \infty$. Le théorème de Cauchy-Hadamard :

$$\frac{1}{R} = \overline{\lim} \sqrt[n]{|a_n|},$$

fournit le module R du point singulier de $f(z)$ (ou, du moins, de ce qu'on a pris l'habitude d'appeler sa branche principale) le plus rapproché de

l'origine. Le but de cette Note est de donner une formule aussi générale concernant l'argument des points singuliers. Étant donné la simplicité du résultat, il est étonnant qu'on n'ait pas songé à le donner plus tôt.

Théorème. — *Soit $f(z)$ la fonction représentée par la série $\Sigma a_n z^n$ dont le rayon de convergence est égal à un. Posons*

$$d_n(h) = a_0 h^n + C_n^1 a_1 h^{n-1} + \ldots + a_n \qquad (h \geqq 0)$$

et

$$R(h) = \overline{\lim_{n=\infty}} \sqrt[n]{|d_n(h)|} \qquad [R(0) = R = 1].$$

La fonction $R(h)$ possède, pour $h = 0$, une dérivée à droite

$$\overset{+}{R}'(0) = \lim_{h=+0} \frac{R(h) - 1}{h},$$

on a $|\overset{+}{R}'(0)| \leqq 1$, et en posant $\overset{+}{R}'(0) = \cos\varphi$, un des points $e^{\pm i\varphi}$ est le point singulier de $f(z)$ qui est, sur le cercle de convergence, le plus voisin du point d'affixe 1.

Démonstration. — Lorsque $|z|$ est suffisamment grand, on a

$$\left(1 + \frac{h}{z}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{z^n} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d_n(h)}{(z+h)^n}.$$

C'est la transformation d'Euler appliquée à la série $\Sigma(-1)^n a_n h^{-n} \xi^n$ en y posant $z = -h/\xi$.

Par conséquent, si E désigne l'ensemble des singularités de la fonction $F(z)$, dont le développement à l'infini [1] est $\Sigma a_n/z^n$, E est compris dans la région commune au cercle C ($|z| \leqq 1$) et au cercle Γ_h

(Γ_h) $$|z + h| \leqq R(h)$$

et possède des points sur chacune des circonférences $|z| = 1$, $|z + h| = R(h)$, que nous désignerons respectivement par L et L_h. Il en résulte, comme à l'ordinaire, que les deux cercles dont il s'agit sont nécessairement sécants ou tangents, de sorte que $1 - h \leqq R(h) \leqq 1 + h$.

Si le point $z = 1$ appartient à E, on a $R(h) = 1 + h$. Dans le cas contraire, désignons par $\{h_i\}$ une suite de nombres positifs tendant vers zéro et

---

[1] Si la fonction $f(z)$ n'est pas uniforme, ce qui suit concerne sa branche principale ou, plus généralement, tout prolongement par des chemins sortant une fois et une seule de C pour n'y plus rentrer.

telle que $[R(h_i)-1]/h_i$ tende vers une limite (une telle suite existe puisque $|[R(h)-1]/h|\leqq 1$). Soit H cette limite, on a $|H|\leqq 1$.

L'arc A_i de L_{h_i} intérieur à C tend vers un arc A de C contenant le point $z=1$ et dont les extrémités M, M′ ont l'abscisse commune H. Pour chaque valeur de l'indice i, l'arc contient au moins un point P_i de E. Si ce point est M ou M′ on a $H=\cos\varphi$, où φ a la signification de l'énoncé. Quant aux points P_i éventuellement fixés à l'intérieur de C, ils ont un point ou des points d'accumulation sur L, lesquels ne peuvent être ni dans l'arc complémentaire de A, ni dans l'arc A, puisque celui-ci ne peut renfermer aucun point singulier de $F(z)$. Un tel point d'accumulation ne peut donc être que M ou M′, ce qui entraîne encore l'égalité annoncée $H=\cos\varphi$.

Ainsi, quelle que soit la suite $h_i\to 0$ telle que $[R(h_i)-1]/h_i$ tende vers une limite, cette limite est égale à $\cos\varphi$, donc unique, ce qui est la conclusion que nous avons en vue.

On peut obtenir un résultat analogue, mais moins simple, en raisonnant comme nous venons de le faire non sur la transformée d'Euler, mais sur le développement de $f(z)$ suivant les puissances de $z-h$.

Observations sur la Note de M. Mandelbrojt, par M. Jacques Hadamard.

Le beau résultat qui précède donne une forme remarquablement simple, élégante et suggestive aux relations qui existent entre les propriétés des coefficients d'une série entière et la distribution de ces singularités. Nul doute qu'il ne soit le signal de nouveaux progrès importants dans la théorie des fonctions analytiques.

M. Valiron a remarqué que la démonstration peut encore s'exposer en faisant (comme cela est certainement possible) correspondre à tout nombre positif ε, si petit qu'il soit, un nombre $\eta=\eta(\varepsilon)$ tel que la fonction $F(z)$ n'ait aucun point singulier dans la région définie par $-\varphi+\varepsilon\leqq\arg z\leqq\varphi-\varepsilon$, $0\leqq|z|\leqq 1-\eta$, d'où les inégalités

$$\sqrt{1+2h\cos\varphi+h^2}\leqq R(h)\leqq\max\left\{\sqrt{1+2h\cos(\varphi-\varepsilon)+h^2},\ 1-\eta+h\right\},$$

qui entraînent immédiatement la conclusion annoncée, étant donné que ε est aussi petit qu'on le veut (η étant choisi en conséquence).

En ce qui regarde cette même question des singularités des séries entières, je crois utile de faire connaître une remarque qui m'a été communiquée par M. Duranova y Vedia et qui est relative à une Note antérieure de M. Biggeri (¹) : le résultat de M. Biggeri se déduit à peu près immédiatement d'un théorème connu de M. Pringsheim, dont M. Landau a donné une démonstration très simple (²).

GÉODÉSIE. — *Mesures de l'intensité de la pesanteur en France pendant l'année* 1936. Note (¹) de M. **Raoul Goudey**, présentée par M. Georges Perrier.

Le tableau suivant donne les valeurs de l'intensité de la pesanteur en 50 stations françaises. Ces mesures ont été effectuées pendant l'année 1936, au moyen de deux gravimètres Holweck-Lejay, n° 52 et n° 518 *bis*.

Ce tableau est donné sous la forme prescrite par l'Association internationale de Géodésie. Les altitudes marquées par un astérisque résultent d'un nivellement barométrique. La correction de Bouguer a été calculée avec la densité uniforme 2,7; la correction topographique n'a pas été effectuée.

La valeur de g adoptée pour Paris (Observatoire) est $g = 980,943$ gals.

Les valeurs de l'intensité de la pesanteur publiées ici pourront subir de légères corrections, l'étalonnage des gravimètres étant susceptible d'être amélioré lors de la compensation du réseau.

(¹) Il s'agit de la Note du 4 janvier dernier (*Comptes rendus*, 204, 1937, p. 30) et non de celle du 19 avril.

(²) *Darstellung und Begründung neuerer Ergebnisse der Funktionentheorie*, 1929, p. 72.

(¹) Séance du 10 mai 1937.

Stations (50).	Latitude.	Longitude.	Altitude.	g.	g_0.	g''_0.	γ_0.	$g''_0-\gamma_0$.	$g_0-\gamma_0$.	γ'_0.	$g''_0-\gamma'_0$.	$g_0-\gamma'_0$.	Emplacements.
	° ′	° ′	m	g	g	g	g	mg	mg	g	mg	mg	
Montargis	47.59,6	2.43,9 E	113	980,857	980,892	980,879	980,886	— 7	+ 6	980,899	—20	— 7	Collège Saint-Louis
Briare	47.38,3	2.44,3 E	144	980,829	980,873	980,857	980,854	+ 3	+19	980,867	—10	+ 6	Église
Auxerre	47.48,0	3.34,2 E	120	980,849	980,886	980,872	980,869	+ 3	+17	980,882	—10	+ 4	Église Saint-Étienne
Arnay-le-Duc	47.13,3	4.29,2 E	371	980,720	980,835	980,793	980,817	—24	+18	980,830	—37	+ 5	Église
Château-Chinon	47. 3,9	3.55,9 E	555*	980,676	980,847	980,784	980,803	—19	+44	980,816	—32	+31	Église Saint Romain
Decize	46.49,6	3.27,7 E	214*	980,734	980,800	980,776	980,781	— 5	+19	980,794	—18	+ 6	Église Saint-Aré
Moulins	46.34,0	3.19,9 E	222	980,706	980,774	980,749	980,758	— 9	+16	980,771	—22	+ 3	Cathédrale
Saint-Pierre-le-Moutier	46.47,4	3. 7,1 E	216	980,738	980,805	980,781	980,778	+ 3	+27	980,791	—10	+14	Église
Nevers	46.59,2	3. 9,5 E	198	980,755	980,816	980,794	980,796	— 2	+20	980,809	—15	+ 7	Cathédrale
Cosne	47.24,5	2.55,2 E	148	980,801	980,847	980,830	980,834	— 4	+13	980,847	—17	0	Église
Vierzon	47.13,3	2. 4,4 E	118	980,802	980,839	980,826	980,817	+ 9	+22	980,830	— 4	+ 9	Église
Issoudun	46.56,9	1.59,6 E	141	980,763	980,807	980,791	980,792	— 1	+15	980,805	—14	+ 2	Église Saint-Cyr
Châteauroux	46.48,9	1.42,0 E	155	980,759	980,807	980,789	980,780	+ 9	+27	980,793	— 4	+14	Église Saint-André
La Châtre	46.34,9	1.59,1 E	222	980,723	980,791	980,766	980,759	+ 7	+32	980,772	— 6	+19	Théâtre
Saint-Amand-Montrond	46.43,3	2.30,7 E	162	980,752	980,802	980,784	980,772	+12	+30	980,785	— 1	+17	Église
Menat	46. 6,2	2.54,2 E	421*	980,618	980,748	980,700	980,716	—16	+32	980,729	—29	+19	Église
Clermont-Ferrand	45.45,2	3. 5,6 E	386	980,582	980,701	980,657	980,686	—29	+15	980,699	—42	+ 2	Laboratoire de Géologie
Gannat	46. 6,1	3.11,8 E	343	980,624	980,730	980,691	980,716	—25	+14	980,729	—38	+ 1	Église Sainte-Croix
Saint-Pourçain-sur-Sioule	46.18,5	3.17,3 E	249	980,665	980,742	980,714	980,734	—20	+ 8	980,747	—33	— 5	Église
Issoire	45.32,6	3.14,8 E	391	980,557	980,678	980,634	980,665	—31	+13	980,678	—44	0	Église Saint-Paul
Murat	45. 6,8	2.52,2 E	933	980,401	980,689	980,584	980,626	—42	+63	980,640	—56	+49	Église Notre-Dame
Aurillac	44.55,7	2.26,3 E	642*	980,453	980,651	980,578	980,609	—31	+42	980,623	—45	+28	Lycée
Maurs	44.42,6	2. 7,0 E	289	980,503	980,592	980,559	980,590	—31	+ 2	980,603	—44	—11	Église
Figeac	44.36,5	2. 2,0 E	195	980,529	980,589	980,567	980,581	—14	+ 8	980,594	—27	— 5	Église Saint-Sauveur
Villefranche de Rouergue	44.21,2	2. 2,2 E	269	980,490	980,573	980,543	980,557	—14	+16	980,571	—28	+ 2	Collégiale
Albi	43.55,6	2. 8,4 E	175	980,509	980,563	980,543	980,519	+24	+44	980,533	+10	+30	Cathédrale
Saint-Élix-le-Château	43.16,8	1. 8,2 E	239*	980,383	980,457	980,430	980,460	—30	— 3	980,474	—44	—17	Église
Saint-Gaudens	43. 6,5	0.43,4 E	404	980,341	980,466	980,420	980,445	—25	+21	980,459	—39	+ 7	Église
Bagnères-de-Bigorre	43. 3,8	0. 8,6 E	560	980,286	980,459	980,396	980,441	—45	+18	980,455	—59	+ 4	Observatoire
Orthez	43.29,3	0.46,7 W	66*	980,462	980,482	980,474	980,479	— 5	+ 3	980,493	—19	—11	Église
Bayonne	43.29,5	1.28,9 W	14	980,475	989,479	980,477	980,479	— 2	0	980,493	—16	—14	Cathédrale
Dax	43.42,5	1. 3,2 W	13	980,496	980,500	980,498	980,499	— 1	+ 1	980,513	—15	—13	Église
Mont-de-Marsan	43.53,6	0.29,9 W	48	980,512	980,527	980,522	980,516	+ 6	+11	980,530	— 8	— 3	Lycée
Marmande	44.29,9	0. 9,7 E	30	980,557	980,566	980,563	980,571	— 8	— 5	980,584	—21	—18	Église Notre-Dame
Périgueux	45.11,1	0.43,3 E	101	980,606	980,637	980,626	980,633	— 7	+ 4	980,646	—20	— 9	Cathédrale
Peyrehorade	43.32,8	1. 6,3 W	11	980,478	980,481	980,480	980,485	— 5	— 4	980,498	—18	—17	Église
Toulouse	43.36,7	1.27,8 E	196	980,443	980,503	980,481	980,490	— 9	+13	980,504	—23	— 1	Observatoire
Hagetmau	43.39,4	0.36,4 W	103	980,468	980,501	980,489	980,494	— 5	+ 7	980,508	—19	— 7	Église
Aire-sur-Adour	43.41,9	0.15,8 W	83	980,478	980,504	980,495	980,498	— 3	+ 6	980,512	—17	— 8	Cathédrale
Vic-Fezensac	43.45,6	0.18,0 E	123	980,479	980,517	980,503	980,504	— 1	+13	980,518	—15	— 1	Église
Lectoure	43.56,1	0.37,4 E	182	980,481	980,537	980,516	980,520	— 4	+17	980,533	—17	+ 4	Cathédrale
Agen	44.12,4	0.37,1 E	48	980,534	980,549	980,544	980,544	0	+ 5	980,558	—14	— 9	Cathédrale
Fumel	44.29,8	0.58,0 E	109	980,542	980,576	980,564	980,570	— 6	+ 6	980,584	—20	— 8	Église
Cahors	44.26,8	1.26,5 E	122	980,551	980,589	980,575	980,566	+ 9	+23	980,580	— 5	+ 9	Cathédrale
Rodez	44.21,1	2.34,4 E	632	980,409	980,604	980,533	980,557	—24	+47	980,571	—38	+33	Cathédrale
Saint-Geniez	44.27,8	2.58,2 E	431	980,446	980,579	980,530	980,567	—37	+12	980,581	—51	— 2	Église
Séverac-le-Château	44.19,3	3. 4,1 E	761*	980,378	980,613	980,527	980,555	—28	+58	980,568	—41	+45	Église
Naucelle	44.11,9	2.20,4 E	500	980,426	980,580	980,523	980,543	—20	+37	980,557	—34	+23	Église
Saint-Jean-Pied-de-Port	43. 7,8	1.14,3 W	166	980,425	980,476	980,457	980,447	+10	+29	980,461	— 4	+15	Église
Mende	44.31,0	3.29,9 E	738	980,389	980,617	980,534	980,572	—38	+45	980,586	—52	+31	Cathédrale

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les tourbillons en bandes dans les liquides.* Note [1] de M. **Victor Volkoviski**, présentée par M. Henri Villat.

Au cours d'une étude consacrée aux tourbillons en bandes dans les liquides, nous nous sommes efforcés de préciser le rôle de la viscosité et celui du coefficient de diffusibilité de la chaleur.

En opérant avec une nappe plane d'une épaisseur variant de $0^{mm},5$ à 3^{mm}, nous avons constaté que λ/h était fonction de μ et de $\varkappa = K/C\rho$. La vitesse d'ensemble maintenue sensiblement constante, ce rapport croît quand μ diminue, il décroît quand $\varkappa$ diminue.

H. Journaud [2] a donné l'explication de la divergence de résultats de mesures de λ/h effectuées d'une part par H. Bénard et C. Dauzère, d'autre part par T. Terada et par lui-même, en faisant intervenir l'influence de la viscosité.

Plus récemment P. Vernotte [3] a proposé une nouvelle méthode de calcul de λ/h. Dans cette méthode, qui ne peut être évidemment qu'une première approximation, il a calculé les dimensions que les équations de l'hydrodynamique permettaient d'attribuer aux tourbillons susceptibles d'être entretenus, en faisant abstraction de la cause de l'entretien.

Les résultats sont donc forcément indépendants de μ et de $\varkappa$. Une telle indépendance serait d'ailleurs impossible dans une théorie rigoureuse, si l'on admet les équations de Boussinesq.

En effet, écrivons ces équations sous la forme suivante :

$$\frac{D(\Delta\psi, \psi)}{D(x, y)} - \gamma\frac{\partial\theta}{\partial x} = \nu\,\Delta\Delta\psi, \qquad \text{où} \quad \nu = \frac{\mu}{\rho},$$

$$\frac{D(\psi, \theta)}{D(x, y)} = \varkappa\,\Delta\theta, \qquad \text{où} \quad \varkappa = \frac{K}{C\rho},$$

avec

$$u = \frac{\partial\psi}{\partial y} \quad \text{et} \quad v = -\frac{\partial\psi}{\partial x}.$$

Pour que le mouvement soit indépendant de ν et $\varkappa$, il faut

$$\frac{D(\Delta\psi, \psi)}{D(x, y)} = \gamma\frac{\partial\theta}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{D(\psi, \theta)}{D(x, y)} = 0.$$

---

(1) Séance du 10 mai 1937.

(2) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 52.

(3) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 43.

La dernière équation donne

$$\psi = f(\zeta).$$

Il faudrait donc que le long de chaque trajectoire θ reste constant. Cette hypothèse semble physiquement inadmissible.

Quant à la stabilité du phénomène, elle dépend du gradient vertical de température, et en outre, de la viscosité et de la vitesse U d'écoulement de la lame liquide.

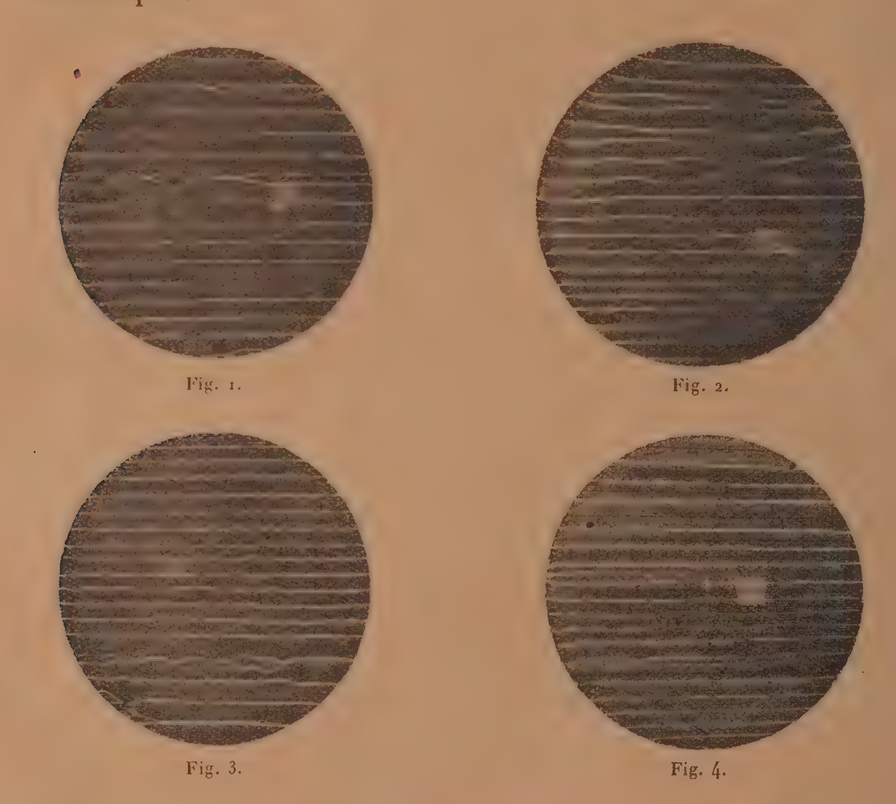


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

En particulier, on observe qu'un régime devenu instable par une légère augmentation du gradient de température, peut être rendu stable en augmentant la vitesse d'écoulement. En fait, il existe pour un liquide donné une valeur déterminée de U au-dessous de laquelle les tourbillons en bandes se fractionnent en tourbillons cellulaires.

Lorsqu'un régime stable se trouve troublé par déplacement d'un obstacle en amont de l'écoulement, le mouvement se désorganise mais tend à revenir à l'état primitif. Les figures 1 et 2 montrent les dernières

phases de disparition d'une telle perturbation. On notera la forme d'une cellule en profil d'aile se déplaçant la pointe en avant.

On voit sur la figure 3 la naissance des cellules due à la variation du gradient de température.

La figure 4 montre la variation de la largeur des bandes quand l'épaisseur du liquide n'est pas uniforme. On remarque la présence des stries sinusoïdales que l'on peut rapprocher des formes ondulées des tourbillons en bandes dans l'air indiquées par D. Avsec (*).

MAGNÉTISME. — *Sur l'expression élémentaire de l'énergie affectant une particule magnétique de très petites dimensions dans un champ magnétisant.* Note de M. **André Guilbert**, présentée par M. Charles Fabry.

Lorsque le champ magnétique $\mathcal{H}$ et l'induction $\mathcal{B}$ sont variables en grandeur et direction, les variations élémentaires d'énergie dans un petit volume ΔV d'une substance magnétique homogène sont données par

$$\Delta W = \frac{1}{4\pi}(\mathcal{H}.\delta\mathcal{B})\,\Delta V, \tag{1}$$

$\delta\mathcal{B}$ étant l'accroissement vectoriel de $\mathcal{B}$ par rapport à $\vec{\mathcal{H}}$ et $(\mathcal{H}.\delta\mathcal{B})$ le produit scalaire des vecteurs $\mathcal{H}$ et $\delta\mathcal{B}$.

Dans le cas d'une substance hétérogène, une suspension de particules magnétiques dans un milieu non magnétique par exemple, il est permis de grouper en un seul terme la variation d'énergie dans une particule et celle relative à l'espace environnant de par l'influence de cette particule.

Appelons :

1° $\mathcal{H}$ le champ extérieur, le même dans toute une particule et sa zone d'influence en raison de leur petitesse;

2° à l'intérieur de cette particule et les mêmes en tous points, $\mathcal{J}$ l'intensité d'aimantation, $\mathcal{H}_d$ le champ démagnétisant opposé à $\mathcal{J}$, $\mathcal{B}$ l'induction, résultante de $4\pi\mathcal{J} - \mathcal{H}_d$ et $\mathcal{H}$, α l'angle entre $\mathcal{B}$ et $\mathcal{H}$, β l'angle entre $\mathcal{J}$ et $\mathcal{B}$;

3° en un point de sa zone d'influence, $\mathcal{H}_m$ le champ d'influence de la particule, lié à $\mathcal{H}_d$ le long d'une ligne de force propre à ces champs par

$$\int_{\mathrm{I}} \mathcal{H}_d\, dl_{\mathrm{I}} = \int_{\mathrm{E}} \mathcal{H}_m\, dl_{\mathrm{E}} \tag{2}$$

(*) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 167.

(les indices I et E affectant les grandeurs ou opérations intérieures et extérieures à la particule), $\mathcal{H}_{V_E}$ le champ réel, résultante de $\mathcal{H}_m$ et $\mathcal{H}$, α_E l'angle entre $\mathcal{H}_{V_E}$ et $\mathcal{H}$ et β_E l'angle entre $\mathcal{H}_m$ et $\mathcal{H}_{V_E}$.

Alors (1), étendu à une particule et à sa zone d'influence, donne

$$(3)\quad \Delta W = \frac{1}{4\pi}(\mathcal{H}\cos\alpha - \mathcal{H}_d\cos\beta)\,d\mathcal{B}_r\,\Delta V + \frac{1}{4\pi}\iiint_E (\mathcal{H}\cos\alpha_E + \mathcal{H}_m\cos\beta_E)\,d\mathcal{H}_{V_E}\,dv - \mathcal{I}\mathcal{H}\sin(\alpha+\beta)\,\Delta V\,d(\alpha+\beta),$$

$d\mathcal{B}_r$ étant la variation radiale de $\mathcal{B}$ et $d\mathcal{H}_{V_E}$ celle de $\mathcal{H}_{V_E}$ qui en résulte en supposant inchangé le tracé des lignes de force.

En prenant pour dv le volume d'un cylindre de base ds_E, de hauteur dl_E compris entre deux surfaces de niveau Σ et Σ' de $\mathcal{H}_m$, d'où résulte que $\mathcal{H}_m\,dl_E$ est partout le même le long de Σ, le deuxième terme de (3) devient

$$(4)\quad \frac{1}{4\pi}\left[\iiint_E \mathcal{H}\,d\mathcal{H}\,dv + \iint_E \mathcal{H}\cos(\alpha_E+\beta_E)\,ds_E\int_E d.\mathcal{H}_m\,dl_E + \iint \cos\beta_E\,d\mathcal{H}_{V_E}\,ds_E\int_E \mathcal{H}_m\,dl_E\right].$$

Le premier terme est la variation d'énergie liée à l'existence du champ $\mathcal{H}$ seul, abstraction faite de l'influence de la particule.

La particule peut être assimilée dans sa forme à un cylindre droit de base δs_I normale à $\mathcal{I}$ et de hauteur δl_I. La relation (2), devenant

$$\mathcal{H}_d\,\delta l_I = \int_E \mathcal{H}_m\,dl_E = \mathcal{H}_{m_0}\,\delta l_E,$$

permet, en posant

$$(5)\quad \mathcal{H}_{m_0} = 4\pi\mathcal{I} - \mathcal{H}_d,$$

de concevoir un prolongement du cylindre-particule de longueur δl_E, de volume ΔV, où régnerait partout $\mathcal{B}$.

$\iint_E \mathcal{H}\cos(\alpha_E+\beta_E)\,ds_E$ est le flux de $\mathcal{H}$ à travers Σ, soit $\mathcal{H}\cos(\alpha+\beta)\,\delta s_I$;

$\iint_E \cos\beta_E\,d\mathcal{H}_{V_E}\,ds_E$ est la variation du flux émané de la particule, soit

$$\cos\beta\,d\mathcal{B}_r\,\delta s_I;$$

(4) devient donc

$$(6)\quad \frac{1}{4\pi}[\mathcal{H}\,d\mathcal{H}\,\Delta V_E + \mathcal{H}\cos(\alpha+\beta)\,ds_I\,d\mathcal{H}_{m_0}\,\delta l_E + \cos\beta\,d\mathcal{B}_r\,\delta s_I\,\mathcal{H}_d\,\delta l_I] = \frac{1}{4\pi}[\mathcal{H}\cos\alpha\,\Delta V_E + \mathcal{H}_d\cos\beta\,\Delta V]\,d\mathcal{B}_r.$$

(5) permet d'écrire

$$\mathcal{H}_{m_0}\, ds_{\mathrm{I}}\, \delta l_{\mathrm{I}} = (4\pi\mathcal{J} - \mathcal{H}_d)\, \delta s_{\mathrm{I}}\, \delta l_{\mathrm{I}} = 4\pi\mathcal{J}\, \delta s_{\mathrm{I}}\, \delta l_{\mathrm{I}} - \mathcal{H}_{m_0}\, \delta s_{\mathrm{I}}\, \delta l_{\mathrm{E}};$$

d'où, en posant $\Delta V_T = \Delta V + \Delta V_E$,

$$4\pi\mathcal{J}\,\Delta V = \mathcal{H}_{m_0}\,\Delta V_T.$$

Le dernier terme de (3) s'identifie avec

$$(7) \qquad -\frac{\mathcal{H}\mathcal{H}_{m_0}}{4\pi}\sin(\alpha+\beta)\,\Delta V_T\, d(\alpha+\beta) = -\frac{\mathcal{H}\mathcal{B}}{4\pi}\sin\alpha\,\Delta V_T\, d\alpha.$$

Finalement, en vertu de (6) et de (7), (3) devient

$$\Delta W = \frac{1}{4\pi}(\mathcal{H}\cos\alpha\, d\mathcal{B}_r - \mathcal{H}\mathcal{B}\sin\alpha\, d\alpha)\,\Delta V_T,$$

qui s'identifie avec (1) en remplaçant ΔV par $\Delta V_T = 4\pi\mathcal{J}\,\Delta V/4\pi\mathcal{J} - \mathcal{H}d$.

Une fois l'induction déterminée, le champ démagnétisant n'a plus à intervenir si l'on augmente convenablement le volume de la particule. Tout se passe alors comme si la particule était un élément de volume d'un milieu homogène indéfini et comme si l'espace environnant n'était pas soumis à son influence.

MAGNÉTISME. — *Identification de diverses phases par l'étude magnétique et les rayons X dans les alliages de fer et de palladium.* Note (1) de MM. **Raymond Hocart** et **Maurice Fallot**, transmise par M. Pierre Weiss.

Les alliages de fer et de palladium offrent un exemple de transformations de nature énigmatique comme on en rencontre souvent dans les alliages. Dans cette Note, nous les attribuons à l'existence de phases multiples, difficiles à séparer.

Tout d'abord, l'étude magnétique nous a montré que le fer ne peut dissoudre que 5 pour 100 (atom.) environ de palladium, tandis que les autres éléments de la famille du platine donnent des solutions solides avec le fer dans un domaine beaucoup plus étendu.

Au delà de 5 pour 100 de palladium, et jusqu'à 40 pour 100, on trouve, quel que soit le titre, deux points de Curie, situés à 764°C. et à 432°C. Ils

(1) Séance du 10 mai 1937.

caractérisent deux limites de solutions solides, indiquant ainsi un mélange de deux phases.

Si l'on augmente la proportion de palladium au delà de 40 pour 100, on retrouve une région de solution solide, dans laquelle les alliages ont des propriétés qui diffèrent, selon le traitement thermique subi : les points de Curie des alliages trempés à partir de 1150°C. décroissent régulièrement; au contraire, les alliages recuits une centaine d'heures entre 800°C. et 400°C. présentent deux maxima de points de Curie, pour des concentrations voisines de FePd (48 pour 100 atom.) et $FePd^3$ (74 pour 100 atom.).

Un maximum analogue existe dans le cas des fer-platine pour la composition Fe-Pt, à laquelle correspond ([2]) une nouvelle phase α, qui reste d'ailleurs mélangée à la phase dominante γ ([3]). On pouvait alors se demander si, dans les alliages de fer et de palladium, les maxima de points de Curie étaient liés à l'existence d'une phase particulière à l'état recuit.

Cette recherche fut faite par les rayons X (Méthode Debye-Scherrer; K_α du cobalt; poses de 10 heures et de 20 heures. Dans les mêmes conditions d'emploi, un bâtonnet de fer donne un diagramme excellent en 1 heure).

Les échantillons trempés montrent une phase γ, à répartition statistique des atomes dans un réseau cubique à faces centrées; son domaine d'existence s'étend de 40 à 100 pour 100 de palladium.

Les diagrammes X des échantillons recuits font apparaître deux phases : l'une dominante, qui est la phase γ précédente, l'autre, présente seulement en petite quantité.

Le tableau ci-dessous donne la composition, la symétrie et les dimensions réticulaires de ces diverses phases :

I. *Phase dominante* γ. — Solution solide; maille cubique à faces centrées.

Titre atomique en palladium	40 %	48 %	74 %
Côté de la maille, en angströms	$3,76_5$	3,78	$3,84_5$

II. *Phases additionnelles à domaine d'existence restreint :*

Titre atomique en palladium	40 %	48 %	74 %
Côté de la maille	phase inexistante	$3,7_5$	$3,76_5$

Ce tableau montre que le paramètre absolu de la solution solide γ varie

([2]) L. Graf et A. Kussmann, *Phys. Z.*, 36, 1935, p. 544.

([3]) Nous appelons phase α le réseau du cube centré et phase γ le réseau du cube à faces centrées.

presque linéairement en fonction du titre, de 40 pour 100 à 75 pour 100.

L'alliage à 40 pour 100, qui ne présente aucune particularité d'ordre magnétique, même par le recuit, montre seulement la phase γ dans son diagramme X.

Les deux phases FePd et $FePd^3$ se forment toutes deux avec contraction de volume par rapport à la solution solide. Toutes deux apparaissent comme ayant une répartition statistique des atomes, les seules raies présentes, d'intensité très faible par rapport aux raies données par la solution solide, ayant des indices tels (tous pairs ou tous impairs) qu'ils ne permettent pas de définir une répartition régulière des atomes, si elle existe.

A signaler cependant deux observations intéressantes :

1° Phase $FePd^3$. Il y a orientation moyenne autour d'un axe ternaire. Quelques cristallites individualisés donnent des amorces de strates sur le diagramme de poudre, d'où un paramètre voisin de 13,4 Å; ce paramètre, qui est le double de celui de la rangée [111] dans une maille cubique de côté égal à 3,76 Å, fait soupçonner l'existence d'une maille-période plus grande que la maille cubique indiquée plus haut pour $FePd^3$.

2° Phase FePd. La raie (220) de cette phase est absente du diagramme X, tandis que les autres raies sont faibles mais nettes. En revanche, une raie floue apparaît en deçà de la raie (220) de la solution solide, vers les petits angles de diffraction. L'équidistance rélative moyenne calculée à partir de ce flou est de 1,35 Å; elle est donc plus grande que l'équidistance relative de la solution solide dominante qui est $1,33_5$ Å. Pour le palladium, on aurait 1,37 Å. Ces équidistances relatives correspondent aux plans structuraux (110) dont la succession définit la distance de deux centres atomiques voisins.

Dans la phase FePd, une déformation hétérogène de l'assemblage matériel fait donc apparaître une distance atomique plus grande que dans la solution solide du même titre.

L'examen aux rayons X confirme donc pleinement, en précisant leur nature, l'existence des phases particulières décelées par l'étude magnétique, dont la composition approchée est FePd et $FePd^3$. Ces phases n'apparaissent que par des recuits prolongés.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption de l'oxyde azotique à l'état liquide*. Note de M. **Boris Vodar**, présentée par M. Charles Fabry.

On a mesuré quantitativement l'absorption de l'oxyde azotique liquide dans le visible et l'ultraviolet, sous des épaisseurs comprises entre 2^{cm} et $0^{cm},053$. La méthode employée a été décrite dans une Note précédente; le

liquide existe entre —163° et —150°,2, sous la pression atmosphérique. Comme liquide cryostatique on a employé le butane liquéfié, bien fluide à ces températures.

Le gaz a été préparé dans un appareil étanche, entièrement en verre, par l'action de l'acide sulfurique dilué sur une solution diluée de nitrite de soude; les traces d'oxydes supérieurs sont arrêtées par de l'acide sulfurique concentré; on dessèche le gaz sur de l'anhydride phosphorique. Une préparation donne de 100 à 200^g d'un solide bleu clair déjà très pur.

Sous 2^{cm} l'oxyde azotique a été étudié avec un spectrographe à optique de verre donnant 20 Å au millimètre vers 4500 Å, il présente un spectre continu avec un minimum d'absorption vers 4600 Å.

λ(Å).	4150.	4200.	4250.	4350.	4500.	4750.	5000.
ε...........	0,46	0,32	0,225	0,17	0,15	0,15	0,18
λ(Å).	5250.	5500.	5750.	6000.	6250.	6350.	
ε...........	0,235	0,29	0,34	0,40	0,46	0,48	

On n'a pas trouvé de variation avec la température entre —155° et —147°C. De nombreuses mesures faites avec des oxydes de diverses puretés initiales ont conduit à des résultats concordants. La purification est donc efficace. On a étudié aussi l'oxyde azotique sous des épaisseurs plus faibles, en vue d'une comparaison avec le gaz, au moyen d'un spectrographe à optique de quartz donnant 35 Å au millimètre vers 3900 Å. On rend les faces de la cuve bien horizontales, par comparaison optique avec une surface de mercure, et l'on condense sur la face inférieure des volumes connus d'oxyde azotique gazeux, on déduit de là le volume du liquide.

Pour déterminer les épaisseurs, on condense des volumes connus d'un liquide dont on a déterminé au préalable les coefficients d'extinction; on a choisi l'acétone; les épaisseurs sont ainsi connues avec la même précision quelle que soit leur valeur absolue (de 10^{mm} à 0^{mm},5). L'absorption de NO croît très vite ($\varepsilon = 15,1$ pour $\lambda = 3916$); il n'y a pas de région de transparence pour des longueurs d'onde plus faibles. Le liquide est à masse égale, beaucoup plus absorbant que le gaz.

On admet d'habitude que la couleur bleue de NO lui est propre; dans le but de vérifier qu'elle n'est pas due à la présence de N^2O^3 on a étudié N^2O^3 en solution dans N^2O liquide.

La solution présente un minimum d'absorption vers 4600 Å, mais, vers les grandes longueurs d'onde, l'absorption croît beaucoup plus vite que pour NO. On a condensé l'oxyde azotique liquide sur la face inférieure sans en con-

denser sur la face supérieure (distante de 1^{cm}) et on l'a maintenu (parfois pendant près de 20 heures) en utilisant le gradient de température qui existe dans un vase de Dewar assez long partiellement rempli d'air liquide.

Le gaz au-dessus du liquide est transparent sous l'épaisseur (moins 2^{cm}) et la pression (jusqu'à 100^{cm} de Hg) utilisés. Pour l'acétone, il faut tenir compte de l'absorption du gaz.

D'autre part l'oxyde azotique liquide est coloré en vert clair par des parcelles de N^2O^3 solide; mais cette coloration semble due à la présence de N^2O^4; en effet, si l'on condense NO sur N^2O^4, maintenu à la température de l'air liquide, il n'y a *pas formation de* N^2O^3, mais coloration de NO en vert au moment de la fusion.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du solvant sur les spectres d'absorption de l'acétylacétonate de néodyme.* Note de Mlle **Milka Radoïtchitch**, présentée par M. Georges Urbain.

La nature du solvant a une influence sur les spectres d'absorption des sels de terres rares, influence partiellement due, d'après certains auteurs [1], à la constante diélectrique du solvant considéré.

Nous avons entrepris une étude des spectres d'absorption d'acétylacétonate de néodyme dans les solvants organiques suivants : alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, butylique, isobutylique, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, chloroforme, iodure de méthyle, iodure d'éthyle, perchloréthylène, dichloréthane, bromure d'éthylène, chlorure de butyle, bromure de butyle, bromure d'isoamyle, acétate d'éthyle, acétate de butyle, glycol, benzène, toluène, ortho-méta- et paraxylènes, monochlorbenzène, monobrombenzène, nitrobenzène, orthonitrotoluène, aniline, orthotoluidine, diméthylaniline, métacrésol, alcool benzylique, alcool phényléthylique, cyanure de benzyle, aldéhyde benzoïque, aldéhyde anisique, salicylate de méthyle.

Nous avons fait des mesures dans les solvants purs et non dans des mélanges (comme l'avait fait Uzumasa), afin d'éviter l'influence mutuelle des solvants. La concentration employée a été d'un centième de moléculegramme par litre pour toutes les solutions, étant donné qu'il y avait satu-

(1) Y. Uzumasa et ses collaborateurs, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 6, 1931, p. 147; 7, 1932, p. 85.

ration dans un grand nombre de cas. Les épaisseurs des cuves employées étaient de 5, 10, 20, 30cm. Les spectres obtenus montrent trois régions d'absorption où les bandes sont plus ou moins nettes ; ce sont la région de 5700-6000 Å, 5200-5350 Å et la région voisine de 4310 Å. La bande de la région 5100-5150 Å est large et diffuse, de même pour les bandes de la région de 4700-4900 Å qu'on voit à peine.

Nous avons observé que les bandes d'absorption dépendent du solvant utilisé, et nous avons constaté suivant les cas : 1° un déplacement régulier du système de bandes sans changement de structure et sans déformation ; 2° un déplacement irrégulier des raies avec changement de structure.

Dans un solvant nous avons plusieurs maxima nets et accentués, les raies sont fines, tandis que dans un autre les bandes sont diffuses. Dans une région spectrale nous notons un déplacement, quoique léger, dans une autre il n'y a pas ou presque pas de déplacement. Dans une région déterminée un maximum est parfois déplacé dans un sens alors le maximum suivant n'est pas déplacé, ou bien le déplacement se produit en sens inverse ; de même les rapports d'intensité des maxima sont quelque fois différents; un cas typique se présente pour $C^6H^5NH^2$ par rapport à C^6H^6. Il y a des cas où les bandes deviennent tellement floues qu'elles se dissimulent presque tout à fait en donnant une ou deux larges bandes diffuses (par exemple dans le cas de l'aldéhyde benzoïque).

La constitution chimique du solvant joue un rôle; il a y formation de complexes avec certains solvants, et ces complexes sont plus ou moins robustes dans la solution.

Ni la constante diélectrique, ni le moment électrique ne peuvent suffire à expliquer nettement les effets observés. Leur influence semble évidente, mais il existe plusieurs facteurs qui interviennent et qui s'influencent mutuellement, ce qui complique les comparaisons.

PHYSICOCHIMIE. — *Sur la relation qui existe entre la température de la transformation et la variation d'indice pour plusieurs sortes de verres.* Note [1] de Mme **Niuta Winter-Klein**, présentée par M. Charles Fabry.

Nous avons étudié [2] comment varient les propriétés physiques d'un verre bien recuit en fonction de la température à partir de laquelle on l'a

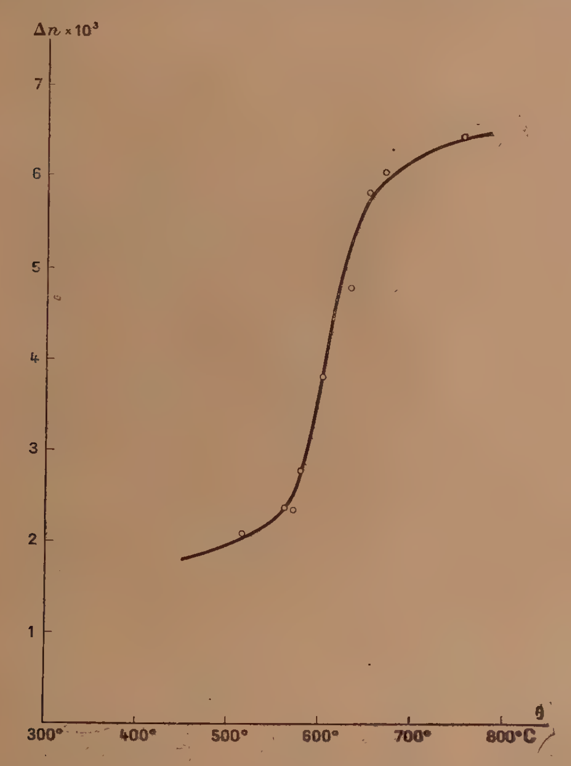
---

(1) Séance du 10 mai 1937.

(2) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1320; *Revue d'Optique*, 15, 1936, p. 285.

refroidi. Le paramètre employé pour caractériser les propriétés physiques était l'indice de réfraction.

La présente Note a pour but d'effectuer la comparaison entre différentes sortes de verre. En prenant toujours le même paramètre, l'indice de réfrac-



Les verres employés pour tracer cette courbe sont : baryum crown dense ($\Delta n = 6,5 \times 10^{-3}$); borosilicate crown ($\Delta n = 6,1 \times 10^{-3}$); baryum crown léger ($\Delta n = 5,9 \times 10^{-3}$); borosilicate crown ($\Delta n = 5,8 \times 10^{-3}$); flint baryte ($\Delta n = 4,8 \times 10^{-3}$); fluor crown ($\Delta n = 3,9 \times 10^{-3}$); flint extra-dense ($\Delta n = 2,8 \times 10^{-3}$); crown haute dispersion ($\Delta n = 2,6 \times 10^{-3}$); flint dense ($\Delta n = 2,6 \times 10^{-3}$); flint léger ($\Delta n = 2,1 \times 10^{-3}$).

tion, on compare pour les différents verres les variations maxima de ce paramètre au cours de la transformation.

Rappelons brièvement la méthode employée. Un plateau du verre étudié, finement recuit, a été débité en morceaux $5^{mm} \times 5^{mm} \times 1^{mm}$ environ. Ces morceaux ont été placés dans un four et chauffés avec une vitesse de 4° par minute. Une étude préliminaire rapide permet de déterminer approxima-

tivement les températures intéressantes [coudes supérieur et inférieur de la courbe, point d'inflexion de la partie descendante[3]].

On sait ainsi d'avance quand il faut prélever quelques échantillons chauffés. Ces échantillons rapidement sortis du four sont refroidis à l'air et leur indice mesuré à la température ambiante. La variation d'indice en fonction de la température de sortie du four affecte une allure analogue pour tous ces verres[3]. Nous appelons *point de transformation* θ_β la température à partir de laquelle le verre se trouve en variété β à la précision des mesures près (l'indice redevient constant à 5×10^{-5} près)[4]. Soit Δn la variation maxima d'indice observée entre la variété α pur et β pur. Les deux quantités Δn et θ_β sont caractéristiques pour un verre donné, mais varient d'un verre à l'autre. Nous avons observé qu'une relation existe entre ces deux grandeurs : un point de transformation plus élevé est accompagné toujours par une variation Δn plus grande. Les points $\Delta n = f(\theta_\beta)$ déterminent une courbe en S tracée ci-dessus.

Cette courbe peut servir pour déterminer d'avance l'indice n_α d'un verre en α pur (c'est-à-dire dans son état le plus stable et le plus apte à être utilisé dans les instruments de précision). Prenons en effet un verre à sa sortie du creuset de fusion; il a été refroidi rapidement, il est donc en variété β presque pur. Mesurons son indice n_β. Déterminons ensuite rapidement la température θ_β au moyen d'un dilatomètre de Chevenard[5]. La courbe donne alors Δn et par conséquent $n_\alpha = n_\beta + \Delta n$. La connaissance de n_α permet de savoir si le recuit d'une fonte est suffisant pour l'emploi qu'on se propose.

Au point de vue théorique, la courbe $\Delta n = f(\theta_\beta)$ permettra peut-être de tirer quelques conclusions au sujet de la structure du verre, en particulier de la relation entre le verre, le quartz et la silice fondue. Dans ce but, il serait intéressant de voir si pour ces derniers corps les points $\Delta n = f(\theta_\beta)$ se placent sur la courbe précédente.

---

(3) Pour la description des courbes de variation d'indice voir Lebedeff, *Revue d'Optique*, 5, 1926, p. 7; N. Klein, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 285; *Revue d'Optique*, 15, 1936, p. 285.

(4) Je prends le point θ_β au lieu de prendre θ_M le point d'inflexion d'une courbe, parce que θ_β peut être déterminé bien plus facilement avec plus de précision.

(5) θ_β est la température au-dessous de laquelle la transformation de β en α commence, donc au-dessous de θ_β le coefficient de dilatation commence à varier ainsi que l'indice de réfraction. Le premier permet une détermination plus rapide dans le cas actuel.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés physiques et mécaniques du fer pur en fonction de l'écrouissage.* Note (1) de MM. **W. Broniewski** et **I. St. Glotz**, présentée par M. G. Charpy.

Les notions empiriques sur l'écrouissage des métaux exposés par Réaumur dans *Art de l'épinglier* (1761) résument tout ce qu'on savait à ce sujet jusqu'à la fin du XIXe siècle.

L'étude scientifique de l'écrouissage fut entreprise en 1893 par M. G. Charpy, qui établit l'influence de la température du recuit sur les propriétés mécaniques d'un métal écroui et mit en évidence par la micrographie les changements correspondants de sa structure (2).

Une étude ultérieure sur le même sujet, restée classique, était due à M. Grard (1909). Le changement de certaines propriétés des aciers en fonction de l'écrouissage avait été étudié par M. Goerens (1913), alors que M. Tammann (1936) donna quelques indications à ce sujet pour des métaux fortement écrouis.

Ces données étaient dépourvues de continuité et il nous a paru utile d'entreprendre une étude systématique sur les propriétés physiques et mécaniques du fer en fonction de son écrouissage.

Le fer électrolytique, de provenance française, fondu dans le vide et solidifié sous pression dans un four à haute fréquence ne contenait comme impureté que P = 0,004 pour 100 et S = 0,001 pour 100.

Les lingots ainsi obtenus étaient laminés et étirés en fils de 5mm de diamètre dont l'écrouissage (Z pour 100) était défini par la réduction de la section rapportée à la section *primitive* et exprimé en pour 100.

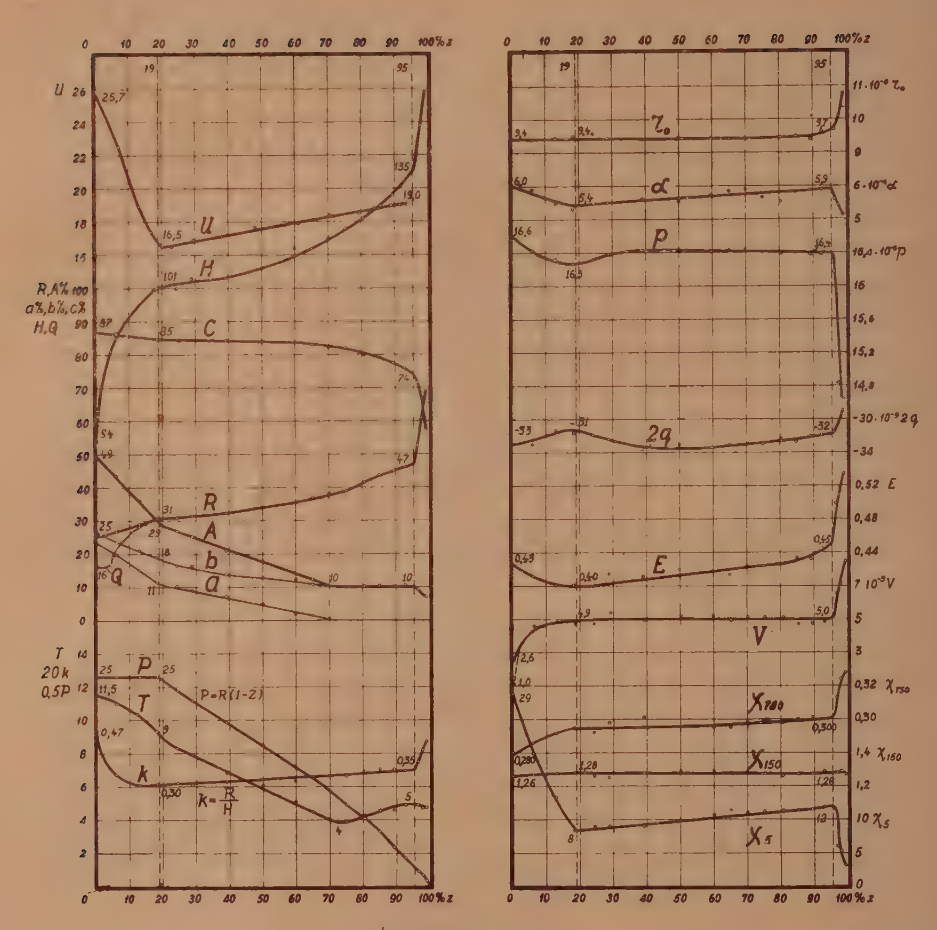
Les résultats obtenus pour la variation des propriétés physiques et mécaniques en fonction de l'écrouissage sont reproduits sur la figure ci-après.

On voit le métal non écroui égaler le cuivre par son allongement à la traction (A pour 100 = 49). Le palier de la courbe de traction marquant la limite élastique donne lieu à un allongement de 4 pour 100 et disparaît pour un écrouissage voisin de 4 pour 100.

Sur la majeure partie des diagrammes on peut reconnaître à 19 et à 95 pour 100 d'écrouissage les limites des trois phases qui avaient déjà été

(1) Séance du 10 mai 1937.

(2) G. Charpy, *Comptes rendus*, **126**, 1893, p. 1131 ; **127**, 1893, p. 850.



Écrouissage pour 100.

Z %, écrouissage; U, résilience en kg/cm², petite éprouvette allemande brisée sur mouton-pendule Charpy; H, dureté Brinell par empreintes microscopiques; φ %, striction; R et Q, résistance à la traction et limite élastique en kg/mm²; A %, *a* % et *b* %, allongements à la traction total, proportionnel et de striction; T, travail de rupture de l'éprouvette à la traction; r_0, résistance électrique spécifique à 0° en ohms; α_{0-100}, coefficient de température de la résistance électrique entre 0° + 100°; p_0, pouvoir thermoélectrique à 0°, rapporté au plomb en volts; $2q$, variation du pouvoir thermoélectrique entre — 78° et 100°; E, force électromotrice de dissolution en solution normale de chlorure ferrique par rapport à une électrode normale au mercure en volts; V, perte en ergs par gramme pour un cycle d'hystérésis dans un champ de 150 gauss; χ_5, χ_{150} et χ_{750} coefficients d'aimantation dans des champs de 5, 150 et 750 gauss.

signalées dans une Note sur le fer Armco ([3]) et furent ensuite retrouvées pour le laiton (Broniewski et Pelczynski, 1934), le bronze (Broniewski et Szreniawski, 1936) et le cuivre (Krupkowski, 1936).

Les variations des propriétés physiques ont lieu dans la première et surtout dans la troisième phase d'écrouissage alors que dans la deuxième phase le métal se comporte comme s'il était formé par un mélange de deux autres.

On voit sur les diagrammes que l'écrouissage influence particulièrement les propriétés mécaniques et magnétiques. Les autres propriétés physiques ne paraissent varier sensiblement que dans le domaine de la troisième phase d'écrouissage.

CHIMIE MINÉRALE. — *Combinaisons de l'Isotope 2 de l'hydrogène avec les métaux alcalins (deutériures alcalins).* Note de MM. **Louis Hackspill** et **André Borocco**, présentée par M. Marcel Delépine.

Henri Moissan a préparé à l'état cristallisé les hydrures de sodium ([1]), potassium ([2]), rubidium ([3]), cæsium ([4]). Il a déterminé leurs formules;

$$HNa,\quad HK,\quad HRb,\quad HCs,$$

ainsi que leurs propriétés.

Ce que nous savions du deutérium et de ses composés rendait extrêmement probable l'existence de combinaisons analogues de cet isotope de l'hydrogène avec les métaux alcalins. Le deutérium est un corps trop précieux pour que l'on puisse songer à utiliser sans modification le mode de préparation décrit par Moissan, consistant à faire passer un courant d'hydrogène pur et sec sur le métal chauffé, sans se préoccuper de la récupération du gaz non combiné.

Nous avons opéré chaque préparation avec 600^{cm^3} à 700^{cm^3} de gaz, contenu dans une cloche reposant sur le mercure et amené par une canalisation de verre pyrex au contact du métal chauffé dans une nacelle de

---

([3]) Broniewski et Krol, *Comptes Rendus*, 193, 1931, p. 38.

([1]) Moissan, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 71.
([2]) Moissan, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 18, et 135, 1902, p. 647.
([3]) Moissan, *Comptes rendus*, 136, 1903, p. 587 et 1177.
([4]) Moissan, *Comptes rendus*, 136, 1903, p. 587.

nickel placée dans un tube également en pyrex, le tout entièrement soudé.

La circulation de gaz se faisait par courants de convection, la partie chauffée se trouvant plus bas que la cloche.

La matière première du deutérium est l'eau lourde. La Société norvégienne de l'Azote en fournit aux laboratoires scientifiques à des conditions très avantageuses. Celle que nous avons utilisée titrait 99,6 pour 100 (D[illegible] = 1,10496). Après divers essais de préparation effectués avec l'eau ordinaire, nous avons adopté l'action du fer au rouge sur la vapeur d'eau, qui donne un bon rendement à la condition d'observer un certain nombre de précautions.

Les métaux alcalins purs ont été préparés par le procédé décrit par l'un de nous ([5]); ils étaient redistillés directement dans la nacelle de nickel soumise à l'action du gaz.

Tout cela a nécessité un appareillage assez compliqué dont la description détaillée dépasserait le cadre de la présente Note.

Nous avons d'abord utilisé ce dispositif pour la préparation des hydrures. C'est la première fois, à notre connaissance, que ces composés ont été obtenus à partir du métal distillé dans le vide et ayant été, d'une façon absolue, préservé du contact de l'air, d'un gaz ou d'un liquide quelconque.

C'est sans doute à ces conditions exceptionnelles de pureté qu'il faut attribuer l'extrême lenteur de la formation des hydrures alors que Moissan, opérant sur des métaux pouvant contenir des impuretés, observait une vitesse de réaction beaucoup plus grande. Ces constatations sont du reste en parfait accord avec celles faites par F. Ephraïm et E. Michel ([6]). Quinze jours ont été parfois nécessaires pour obtenir moins de 1^{g} de ces composés. En remplaçant l'hydrogène ordinaire par le deutérium, la réaction semble, en première approximation, être plus lente pour la même température. Il ne faut pas dépasser 360° si l'on veut éviter l'attaque du verre, et surtout la volatilisation de métal en même temps que celle du deutériure. Nous avons obtenu à 320° de magnifiques cristaux aussi bien de DRb et HRb que de DCs et HCs, alors que F. Ephraïm et E. Michel (*loc. cit.*) ne constatent pour le rubidium et le cæsium aucune absorption avant 620°-680°. La pression favorise la réaction mais avec notre dispositif, on ne peut guère l'élever à plus de 4^{cm} à 5^{cm} au-dessus de la pression atmosphérique.

Les deutériures ont tout à fait l'aspect des hydrures, ils cristallisent en

---

([5]) L. Hackspill, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 2, 1911, p. 446.

([6]) *Helvetica Chimica Acta*, 4, 1921, p. 762.

aiguilles appartenant très certainement au système cubique, qui viennent se déposer sur la paroi de verre au-dessus de la nacelle contenant le métal, surtout si l'on a soin de refroidir par un jet d'air comprimé.

L'analyse peut être faite, en décomposant par la chaleur, le deutériure dans le vide, mesurant le volume du gaz libéré, et dosant le métal par alcalimétrie. Les résultats obtenus jusqu'ici ont donné pour le métal des nombres supérieurs de 1 à 3 pour 100 à ceux exigés par la formule DM.

Par exemple, avec le cæsium, le volume de gaz à 0° et 760^{mm} était de $6^{cm^3},2$ pour $75^{mg},1$ de métal, alors qu'on aurait dû trouver 73,8. Cela tient sans doute à l'adsorption par les cristaux d'une petite quantité de vapeur métallique non combinée.

En résumé, les deutériures alcalins peuvent être obtenus par synthèse dans les mêmes conditions que les hydrures, leurs formules sont analogues à celles de ces derniers, leur aspect est identique. Leurs propriétés sont à l'étude.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les anthrylisothiocyanates, anthrothiazols, et mercaptoanthrothiazols.* Note de MM. **Martin Battegay** et **Pierre Boehler**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'α et la β-anthramine présentent dans leur comportement chimique certaines particularités qui ont conduit à douter de leur caractère d'arylamines primaires régulières (1).

Nous avons pu montrer, dans une récente étude (2), que l'allure réfractaire à la diazotation, qui est particulièrement déterminante à l'égard de la nature des anthramines, n'est en réalité qu'apparente, et que l'application de conditions opératoires convenables, assure parfaitement la technique de diazotation et la séparation des sels diazoïques définis qui en résultent.

Des conclusions semblables se dégagent de l'examen de la réaction qui transforme les arylamines primaires en isothiocyanates, réaction qui, d'après Houben (3), fait en général défaut aux anthramines. Cet auteur s'appuie sur les indications de Liebermann et Bollert (4), lesquels, sans

(1) V. Meyer et P. Jacobson, *Lehrbuch der org. Chemie*, t. II, 2e partie, p. 497; Bamberger et Hoffmann, *D. chem. Ges.*, 26, 1893, p. 3068; Schröter, *ibid.*, 57, 1924, p. 2004.

(2) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 769.

(3) *Das Anthracen und die Anthrachinone*, p. 119.

(4) *D. chem. Ges.*, 15, 1882, p. 228.

préciser le mode opératoire employé, n'ont pu transformer la β-anthramine en isothiocyanate.

Nos propres expériences établissent cependant que l'action du sulfure de carbone sur l'α et la β-anthramine, en milieu pyridiné, fournit presque quantitativement les dianthrylthiourées symétriques correspondantes, et que celles-ci, sous l'action de l'anhydride acétique à chaud, mènent ensuite parfaitement à l'α et au β-anthrylisothiocyanate. Il s'agit de produits inodores, bien cristallisés, de coloration jaune clair, fondant, l'α, à 99°, le β, à 196° ([5]). Leur structure est vérifiée par le traitement en milieu toluénique, à chaud, avec les anthramines respectives, qui régénèrent sous la forme de poudres cristallines jaunes, les deux dianthrylthiourées initiales, soit l'isomère αα', fondant à 234° et l'isomère β' à 262° ([6]).

Dans la réaction qui mène aux isothiocyanates, comme dans la diazotation, les particularités des anthramines ne peuvent être, par conséquent, que relatives. Elles sont, sans doute, l'expression de différences graduelles que cause la structure moléculaire sur le potentiel des réactivités générales des arylamines. Ces différences se manifestent déjà nettement dans la basicité ([7]), qui s'atténue progressivement en passant de l'aniline aux naphtylamines, puis aux anthramines.

Des considérations similaires s'appliquent, à notre avis, à la réaction où un mélange de formamide et de soufre est engagé comparativement à 200°, en tube scellé, sur des arylamines primaires, et qui crée, en principe, à côté des mercaptoarylène thiazols (I) déjà signalés par Cambron ([8]), les arylènethiazols correspondants (II)

$$\mathrm{Ar}\langle{}^{\mathrm{N}}_{\mathrm{S}}\rangle\mathrm{C-SH}, \qquad \mathrm{Ar}\langle{}^{\mathrm{N}}_{\mathrm{S}}\rangle\mathrm{CH}.$$

(I). (II).

Le rendement en arylènethiazols s'améliore, en effet, graduellement lorsqu'on opère successivement sur l'aniline, les naphtylamines et les anthramines, et il varie, d'autre part, dans le sens opposé, pour les mercaptoarylènethiazols.

([5]) α, pour 100 N trouvé 6,07; S trouvé 13,49. β, pour 100 N trouvé 6,19, calculé 5,95; S trouvé 13,51, calculé 13,64.

([6]) α, pour 100 N trouvé 6,72; S trouvé 7,65. β, pour 100 N trouvé 6,59, calculé 6,53; S trouvé 7,35, calculé 7,49.

([7]) LIEBERMANN et BOLLERT, *D. chem. Ges.*, **15**, 1882, p. 227; *Lieb. Ann.*, **212**, 1882, p. 59.

([8]) Brevet américain **2037878**, C 1936, **11**, p. 1064.

Ces essais comparatifs ont donné l'occasion de préparer les termes anthracéniques correspondants qui sont encore inconnus.

Les anthrothiazols et mercaptoanthrothiazols constituent des produits cristallisés jaunes, solubles dans les solvants organiques, les derniers également dans l'ammoniaque ou la soude caustique diluées. Les anthrothiazols ont été identifiés par l'analyse ([9]) et par l'action de la potasse alcoolique, qui fournit des diaminodianthryldisulfures ([10]).

Le dérivé de l'α ou 1-anthramine (III) fond à 132° et porte, sans aucun doute, l'atome de soufre en position 2, et non pas comme on pourrait le supposer, en position 9, puisque l'oxydation par l'acide chromique, tout en détruisant le cycle thiazolique, fournit un dérivé de l'anthraquinone qui renferme du soufre.

L'anthrothiazol obtenu en partant de la β ou 2-anthramine (IV) est fusible à 166°. L'atome de soufre se trouve vraisemblablement, en raisonnant par analogie avec des termes naphtaléniques correspondants ([11]), en position 1

N═CH, —S

(III).

S—CH, ‖, —N

(IV).

Pour les mercaptoanthrothiazols, dont les rendements sont, comme nous le disons plus haut, médiocres, nous avons contrôlé, dans le cas du dérivé de la β-anthramine ([12]), lequel fond à 300°, son identité par la synthèse qui, partant du diaminodianthryldisulfure correspondant, fournit le même produit

$$C^{14}H^{8}\left\langle\begin{matrix}S\text{———}S\\ NH^{2}\ NH^{2}\end{matrix}\right\rangle C^{14}H^{8} + CS^{2} \rightarrow 2\,C^{14}H^{8}\left\langle\begin{matrix}N\\ S\end{matrix}\right\rangle C\text{—}SH + H^{2}S + S.$$

([9]) Le dérivé de l'α-anthramine, pour 100 N trouvé 6,06, calculé 5,95; S trouvé 13,86, calculé 13,64. Le dérivé de la β-anthramine, pour 100 N trouvé 6,16; S trouvé 13,87.

([10]) Le détail de ces réactions fera l'objet d'une publication séparée.

([11]) D. R. P. 165126, Frdl. 8, p. 186; 166903, Frdl. 8, p. 695.

([12]) Pour le dérivé de la β-anthramine : pour 100 N trouvé 5,27, calculé 5,24; S trouvé 23,31, calculé 24.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétylglucosides d'amines et pouvoir rotatoire.* Note de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Richard Fosse.

I. Nous avons signalé ([1]) que les amines aromatiques réagissent sur les dérivés complètement acétylés des sucres réducteurs : c'est ainsi que l'α ou le β-pentacétylglucose traités par une solution alcoolique d'acétate d'aniline conduisent à un mélange d'α et de β-tétracétylglucosylaniline

$$CH^2OAc-\underbrace{CH-(CHOAc)^3-CH}_{O}-NHC^6H^5.$$

Les produits obtenus peuvent être considérés comme dérivant des formes α et β de glucosides d'amines. Il nous a paru intéressant de rechercher si l'on pouvait étendre à cette classe de corps les *règles d'isorotation* que Hudson a énoncées pour les glucosides d'alcools. Nous avons donc examiné si les pouvoirs rotatoires moléculaires M_D des formes α et β pouvaient se mettre respectivement sous les formes B + A et B — A, B ne dépendant que de la nature du sucre acétylé, A ne dépendant que de la nature du reste aminé.

II. Pour obtenir ces formes α et β nous sommes partis du produit brut de la réaction mentionnée ci-dessus ou du mélange résultant de l'isomérisation partielle du dérivé se séparant le plus aisément de cette réaction; l'isomérisation a été provoquée soit par fusion de ce dérivé, soit par addition d'acide acétique à une solution de ce dérivé. Les mélanges obtenus par isomérisation sont plus faciles à résoudre que le produit brut de la réaction qui contient toujours, outre les dérivés α et β, une certaine quantité d'amine acétylée. La résolution des mélanges a été faite par cristallisations fractionnées dans l'alcool pyridiné, la moindre trace d'acide libre amenant rapidement à l'équilibre les solutions des isomères étudiés ([2]).

III. Le tableau ci-après résume les propriétés des six couples d'isomères examinés; le pouvoir rotatoire final indiqué a été observé dans du chloroforme contenant 2 pour 100 d'acide acétique.

([1]) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1190.

([2]) Il est vraisemblable que la très lente mutarotation que j'ai observée antérieurement (*loc. cit.*) dans le chloroforme, était provoquée par une impureté acide.

	F.	$[\alpha]_D^{22}$ CHCl³.	α_D^{22} fin.	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$.	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$ fin.	MD.	2 B.	2 A.
α-tétracétylglucosylaniline	143°	+180° →	+41,6°	2,01 →	1,83	+76,1	53	99,2
β- »	97	— 54,8 →	»	2,35 →	»	—23,1	—	—
α-tétracétylglucosylparatoluidine	125	+119 →	+34,2	2,04 →	1,85	+52	31,2	72,8
β- »	148	— 47,6 →	»	2,39 →	»	—20,8	—	—
α-tétracétylglucosylparabromoaniline	134	+ 93 →	+59,4	1,98 →	1,80	+46,7	22,2	71,2
β- »	160	— 48,8 →	»	2,40 →	»	—24,5	—	—
α-heptacétyllactosylaniline	197	+101 →	+21,2	2,05 →	1,85	+70,5	48,5	92,5
β- »	152	— 31 →	»	2,37 →	»	—22	—	—
α-heptacétyllactosylparatoluidine	189	+ 82,3 →	+24,8	1,99 →	1,80	+59,6	38,6	80,6
β- »	208	— 29 →	»	2,34 →	»	—21	—	—
α-heptacétyllactosylparabromoaniline	209	+ 98,3 →	+24,7	2,06 →	1,83	+77,6	66,3	88
β- »	192	— 14,3 →	»	2,50 →	»	—11,3	—	—
β-heptacétylmaltosylaniline	205	+ 37,5 →	+92,5	1,53 →	1,89	+26,6	—	—
β-heptacétylmaltosylparatoluidine	182	+ 39 →	+94,4	1,58 →	1,88	+28,2	—	—

On voit que les valeurs de B déduites de ce tableau ne sont constantes ni pour les dérivés du glucose, ni pour ceux du lactose ; de même les valeurs de A ne sont pas constantes pour une amine déterminée. Sans doute pourrait-on objecter que les discordances observées sont dues à une résolution incomplète des mélanges étudiés. Nous ne le pensons pas pour les raisons exposées ci-dessous.

IV. Pour que les règles d'isorotation s'appliquent à une classe de corps, il faut que tous les corps de cette classe aient la même dispersion rotatoire. Or nos dérivés α ont un rapport de dispersion, $\alpha_{436}/\alpha_{578}$ voisin de 2, alors que les dérivés β ont un rapport de dispersion voisin de 2,4. Cette différence de dispersion est mise facilement en évidence par l'étude de la variation de dispersion qui accompagne la mutarotation d'un dérivé β (en présence d'acide acétique) : la dispersion, qui est initialement de 2,4 croît tout d'abord avec le temps, devient négative puis croît pour atteindre finalement la valeur 1,85. La mesure des diverses rotations au cours du temps pour les longueurs d'onde 436 et 578 nous a d'ailleurs permis de construire pour chaque couple αβ étudié un diagramme rectiligne de Darmois [3], dont toutes les droites sont parfaitement concourantes, ce qui confirme qu'il n'y a bien que deux isomères en solution.

(3) C'est la construction de ces diagrammes qui nous a fait soupçonner que l'échantillon décrit antérieurement (*loc. cit.*) de β-heptacétyllactosylparatoluidine était souillé d'isomère α.

V. Signalons enfin que nous donnons dans le tableau ci-dessus les dispersions des β-heptacétylmaltosylaniline et β-heptacétylmaltosylparatoluidine (les dérivés α n'ont pu être obtenus à l'état cristallin). Ces dispersions sont voisines de 1,55 alors qu'elles sont voisines de 2,4 pour les dérivés correspondants du glucose et du lactose.

Nous concluons de toutes ces remarques que les règles d'isorotation ne sauraient être étendues à la classe de corps étudiée ici.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du bromure de furfuryle sur le phénate de sodium, o-furfuryphénol et furfuryloxybenzène.* Note de MM. **Raymond Paul** et **Henri Normant**, présentée par M. Robert Lespieau.

Un certain nombre d'éthers-oxydes phénoliques subissent sous l'action de la chaleur un réarrangement en phénols ortho ou parasubstitués

$$C^6H^5OR \rightarrow C^6H^4\begin{cases}OH\\R\end{cases}.$$

Pour que cette transposition ait lieu, il faut toutefois que le radical R soit doué d'une asez grande mobilité. On n'observe rien en effet lorsque R est un radical saturé tel que $-CH^2-CH(CH^3)^2$, $-CH\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\end{cases}$; au contraire, la transformation en phénol est importante ou même quantitative lorsque

$$R = -C(CH^3)^3, \quad -CH^2-CH=CH^2, \quad -CH^2-CH=CH-R \quad (^1).$$

Comme les radicaux allyle et furfuryle présentent beaucoup d'analogies, on pouvait espérer obtenir les phénols dérivés du benzylfurane $C^6H^5.CH^2.C^4H^3O$, à partir de l'oxyde de furfuryle et de phényle.

Cet éther-oxyde $C^6H^5OCH^2C^4H^3O$ s'obtient sans grandes difficultés par addition d'une solution éthérée de bromure de furfuryle au phénate de sodium préparé en milieu alcoolique. C'est un liquide incolore bouillant à 133°-135° sous 13^{mm} (D^{17}_{15} 1,124, N^{17}_D 1,5535, R. M. 49,55 calc., 49,55 obs.). Hydrogéné à l'aide du nickel de Raney à 85° et sous 50^{at}, il ne fixe que deux

---

(1) L. Claisen, *Ber. Dstch. Chem. Ges.*, 45, 1912, p. 3157; *Ann. der Chem.*, 3e série, 418, 1919, p. 69; L. Claisen et Tietze, *Ber. Dstch. Chem. Ges.*, 58, 1925, p. 275; Richard A. Smith, *Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, p. 3718; Adams, *Am. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 371.

molécules d'hydrogène, en donnant *l'oxyde de phényle et de tétrahydrofurfuryle*, $C^6H^5O.CH^2\underbrace{CH-CH^2-CH^2-CH^2}_{O}$, liquide doué d'une odeur assez fine d'oranges amères. Il bout à 144°-145° sous 17mm. Ses constantes (D^{14}_{15} 1,077, N^{15}_{D} 1,5256, R. M. 50,48 calc., 50,69 obs.) sont identiques à celles du produit préparé par action du *p*-toluènesulfonate de tétrahydrofurfuryle sur le phénate de sodium. L'emploi du nickel de Raney permet donc l'hydrogénation du noyau furanique, tout en respectant le noyau benzénique : cette action sélective avait été déjà signalée par l'un de nous à propos du benzylfurane (²).

Dans la préparation précédente, il se forme toujours une petite quantité d'o-furfurylphénol

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}{}_1CH^2-C\overset{CH=\!=CH}{\underset{\diagdown O \diagup}{}}CH, \\ {}_2OH\end{matrix}\right.$$

qu'on isole en traitant les fractions de queue par une solution d'hydroxyde de sodium. Il ne semble pas cependant que ce phénol provienne du réarrangement de l'oxyde de furfuryle et de phényle.

On a maintenu en effet pendant 5 heures cet éther à 160°-180° dans un courant d'hydrogène; plus de 80 pour 100 de l'éther inaltéré ont été récupérés sans qu'on ait pu observer la formation du furfurylphénol en quantité appréciable. On n'a pas été plus heureux en chauffant l'éther à l'ébullition sous la pression normale : la molécule se brise alors entièrement en donnant du phénol ordinaire et des produits qui n'ont pu être identifiés.

Il est beaucoup plus probable que le furfurylphénol se forme au moment même de la condensation du bromure de furfuryle et du phénate de sodium. Si en effet la condensation du dérivé bromé s'effectue avec le phénate en suspension dans le toluène sec, la quantité d'éther-oxyde formé diminue et le furfurylphénol constitue alors le produit principal. Ces résultats sont en tous points semblables à ceux de Claisen, qui montra le rôle important du solvant dans l'allylation des phénols (³).

Par cette méthode, on obtient environ 30 pour 100 de furfurylphénol et 20 pour 100 de furfuryloxybenzène, ces rendements étant comptés à partir de l'alcool furfurylique.

(²) R. PAUL, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1444.
(³) L. CLAISEN, *Zeit. f. angew. Chem.*, 36, 1923, p. 478.

L'*o-furfurylphénol* est un liquide peu mobile, dont l'odeur rappelle l'huile de café; il bout à 151°-153° sous 14^{mm} (D_{15}^{17} = 1,157, N_D^{17} = 1,5689, R. M. : 49,43 calc. et 49,27 obs.) et donne une coloration rouge avec le nitrate d'urane (4). Sa phényluréthane cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 99°-100° (N °/₀ = 4,91).

Il se laisse hydrogéner dans les mêmes conditions que l'éther-oxyde isomère, mais beaucoup plus lentement; le *tétrahydrofurfurylphénol* ainsi obtenu

$$HO\,C^6H^4-CH^2-\underbrace{CH-CH^2-CH^2-CH^2}_{O}$$

bout à 154°-156° sous 15^{mm}. Il possède une odeur très nette de thymol (D_{15}^{16} = 1,107, N_D^{16} = 1,5402, R. M. : 50,36 calc., 50,44 obs.). Sa phényluréthane n'a pu être obtenue cristallisée.

Dans tout ce qui précède le radical furfuryle se comporte comme le radical benzyle : l'influence de la double liaison en α se manifeste nettement dans les bromures de furfuryle et de benzyle par une grande mobilité de l'atome d'halogène. Cette influence est encore suffisante pour entraîner la formation de phénols substitués dans l'action des bromures sur les phénates en milieu peu ionisant. Mais elle ne suffit plus pour produire ces mêmes phénols par réarrangement des éthers-oxydes correspondants, comme cela se produit dans les éthers allyliques

$$C^6H^5-O-CH^2-CH=CH-R\,(R=H,\ C^6H^5\ldots)\quad (^5).$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des combinaisons du glycocolle et de l'alanine avec l'oxyde mercurique.* Note de M. **R. Truhaut**, transmise par M. Alexandre Desgrez.

L'étude de la réduction par le glycocolle de l'oxyde de mercure en milieu alcalin nous a conduit à examiner l'action de cet acide aminé sur le même oxyde en milieu neutre.

On dissout 5^g de glycocolle dans 50$^{cm^3}$ d'eau; on ajoute 5^g d'oxyde jaune de mercure finement pulvérisé et on triture à froid. Il se fait alors peu à peu une liqueur blanc jaunâtre de consistance crémeuse, cependant que

(4) Aloy et Rabault, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1914, p. 680.
(5) Powel et Adam, *Am. Chem. Soc.*, 42, 1920, p. 646.

tout l'oxyde jaune disparait. En portant au bain-marie bouillant, tout se dissout et, par refroidissement, il cristallise de petites aiguilles blanches qu'on isole, lave avec un peu d'eau distillée puis, successivement, avec un peu d'alcool et d'éther anhydre et finalement dessèche dans le vide sulfurique.

Dessaignes (¹), étudiant en 1852 les combinaisons de l'oxyde de mercure avec un certain nombre d'amides, avait signalé cette combinaison mercurielle du glycocolle, mais sans en pousser l'étude. Nous l'avons reprise. L'analyse de la combinaison cristallisée nous a fourni les résultats suivants :

Hg % 54,52, N % 7,64, glycocolle % 41,02.
Calculé, pour $(NH^2CH^2COOH)^2 + OHg$, Hg % 54,37, N % 7,65, glycocolle % 40,98.

Le corps est assez peu soluble dans l'eau à froid, beaucoup plus soluble à chaud. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse s'altère rapidement : elle jaunit, se charge en mercure mercureux, puis laisse déposer du mercure métallique. Cette altération est considérablement favorisée par la chaleur. La substance sèche ne se conserve d'ailleurs sans altération que dans le vide sec; conservée sans précaution, elle libère peu à peu du mercure métallique en se décomposant. Par chauffage, cette libération de mercure commence vers 95°. La solution aqueuse est nettement alcaline au tournesol et à l'hélianthine, non à la phtaléine. Pour obtenir le virage au rose de l'hélianthine, il faut environ 2^{mol} d'acide chlorhydrique pour 1^{mol} de combinaison mercurielle, mais le virage est très imprécis. Si l'on ajoute du formol neutre à la solution aqueuse, celle-ci devient acide sans perdre de sa limpidité et il faut environ $1^{mol},5$ de soude pour 1^{mol} de combinaison mercurielle pour obtenir le virage de la phtaléine au rouge franc. Les réactions de Hg^{++} ont été effectuées : par l'iodure de potassium, on obtient un précipité d'iodure mercurique jaune citron qui se transforme peu à peu en iodure rouge; par l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium, tout le mercure est précipité à l'état de sulfure de mercure noir; par les bases alcalines ou alcalinoterreuses (soude, potasse, ammoniaque, lithine, chaux, baryte) il n'y a pas précipitation d'oxyde jaune de mercure, mais formation d'un précipité blanc cailleboté qui, sous l'influence d'un excès de base, se décompose en donnant naissance à du mercure métallique en même temps qu'il se forme de l'ammoniac, de l'acide glycolique et de l'acide oxalique.

(¹) *Ann. Chem. u. Pharm.*, **82**, 1852, p. 231-240.

Ainsi, le mercure est partiellement dissimulé dans la combinaison du glycocolle avec l'oxyde de mercure.

L'azote aminé reste dosable par la méthode de Van Slyke et certains réactifs de la fonction amine (acide picrique, acide phosphotungstique, acide picrolonique, ferrocyanure de potassium) donnent lieu à la formation de corps insolubles renfermant du mercure dans leur molécule. L'analyse du picrate cadre assez grossièrement avec une formule renfermant 2^{mol} de mercuro-glycocolle pour 1^{mol} d'acide picrique.

Trouvé C %, 18,28, N % 9,79, Hg % 40,51.

Théorie, pour $C^6H^3N^3O^7 + [(NH^2-CH^2-COOH)^2 + OHg]^2$, C % 17,48, N % 10,19, Hg % 41,62.

A partir de l'alanine, nous avons pu préparer une combinaison mercurielle analogue à celle du glycocolle. Elle est beaucoup plus soluble dans l'eau et tous les essais pour la faire cristalliser ont échoué. Elle a été obtenue sous forme d'une poudre blanche très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Analyse, Hg % 50,69, N % 7,21.

Théorie, pour $2\,CH^3CHNH^2COOH + OHg$, Hg % 50,76, N % 7,106.

La solution aqueuse est alcaline au tournesol et à l'hélianthine. En présence de ce dernier indicateur, il faut pour obtenir le virage, d'ailleurs très imprécis, environ deux molécules d'acide chlorhydrique pour une molécule de combinaison.

Les réactions du mercure sont encore plus dissimulées que dans la combinaison correspondante du glycocolle. En particulier on n'observe avec les alcalis ni précipité d'oxyde jaune de mercure, ni précipité blanc se réduisant ultérieurement comme avec le glycocolle; la liqueur reste limpide et, même à chaud, il ne se fait pas de réduction. Cette stabilité particulière du complexe de l'alanine explique l'absence de réduction des réactifs mercuriels en milieu alcalin par cet amino-acide et son opposition à ce point de vue avec le glycocolle.

Le complexe mercuriel de l'alanine laisse dégager tout son azote par traitement au nitrite de sodium acétique et sa solution aqueuse précipite par les acides picrique, phosphotungstique et picrolonique et le ferrocyanure de potassium.

En conclusion, nous avons, par action de l'oxyde mercurique en milieu neutre sur le glycocolle et l'alanine, obtenu deux combinaisons mercurielles complexes dont nous avons étudié comparativement les propriétés.

MINÉRALOGIE. — *Sur la pyrogénation des charbons.*
Note (¹) de M. **Louis Longchambon**, présentée par M. Charles Mauguin.

La cokéfaction de la houille fait intervenir la nature physicochimique de la matière et la façon dont est conduite l'opération. Nous nous sommes proposé d'étudier les modifications qui se produisent dans la houille au cours du chauffage et nous avons choisi comme premier mode d'observation la méthode dilatométrique, en raison de la grande sensibilité des appareils dont on dispose.

De nombreux chercheurs nous ont précédé dans cette voie en opérant sur des agglomérés de charbon pulvérisé, mais il semble que leur attention se soit seulement portée sur les phénomènes importants qui suivent la fusion. Au contraire, les phénomènes que nous allons décrire sont observables dans la zone de préchauffage, et leur valeur absolue est faible par rapport à celle du gonflement ou du boursouflement qui se produisent dans la zone de cokéfaction.

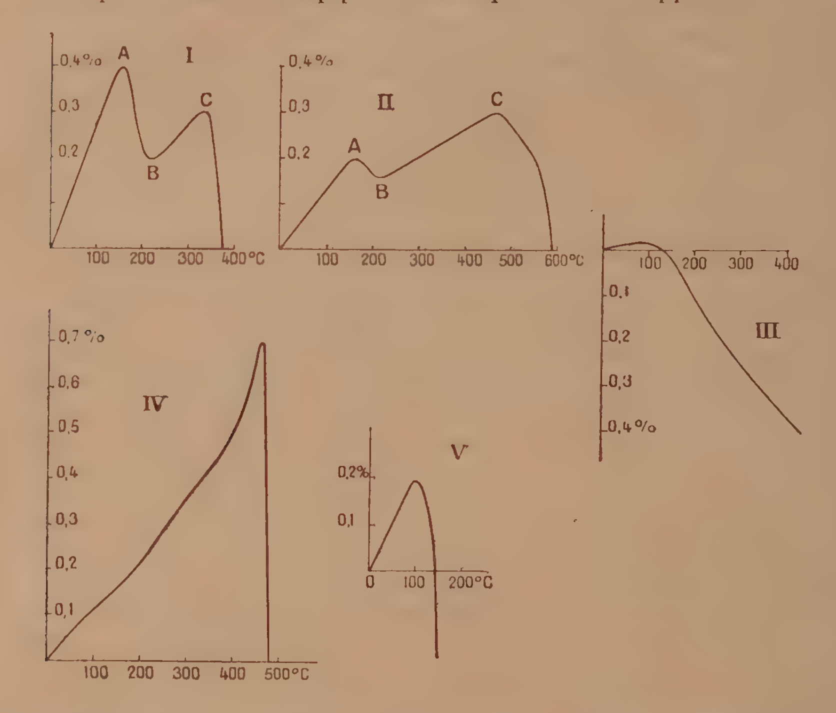
Nous avons utilisé des baguettes taillées dans des blocs homogènes de charbons et nous avons étudié leur dilatation au dilatomètre différentiel de Chevenard. La courbe différentielle 1 est relative à la houille du Puits V de Merlebach (Houillères de Sarre-et-Moselle). Elle est caractérisée par trois anomalies A, B, et C qui se produisent respectivement à 155, 210, et 320°C. environ, températures qui dépendent légèrement de la rapidité du chauffage (la vitesse de chauffage de nos essais est de 2° par minute).

Les points A, B et C ont été retrouvés sur les courbes de dilatation des houilles extraites du Puits Saintefontaine et du Puits Cuvelette (Sarre-et-Moselle) avec des valeurs différentes des segments AB et BC, valeurs qui constituent une constante physique de la houille étudiée, si l'on ne modifie point les conditions expérimentales. Les points A, B et C de ces courbes dilatométriques sont des points de transformations irréversibles des matières constitutives de la houille : le refroidissement donne toujours un diagramme presque rectiligne. De plus, si l'on trace à nouveau la courbe dilatométrique après un premier chauffage ayant dépassé le point B, on ne retrouve que l'anomalie C. Enfin, si le premier chauffage a été porté entre

(¹) Séance du 3 mai 1937.

les points A et B, le deuxième n'indique plus qu'une légère inflexion au passage des points A et B, mais le point C est conservé.

Les observations ci-dessus mettent en évidence la sensibilité de la houille à des températures beaucoup plus basses qu'on ne le supposait et ouvrent



de nouveaux horizons sur les possibilités du dynamométamorphisme concernant l'évolution du charbon.

La courbe différentielle II est relative à l'anthracite du Puits Gouley (Kohlscheid, Aix-la-Chapelle). Les points A et B se retrouvent sensiblement aux mêmes températures que les points de transformation correspondants des houilles de Merlebach. Le point C est à température beaucoup plus élevée. Le morceau d'anthracite dans lequel a été taillée la baguette dont nous donnons la courbe était très brillant. D'autres morceaux du même puits étaient moins brillants et plus schisteux; leurs points de transformation étaient aux mêmes températures, mais le segment BC avait une longueur double de celui indiqué par la courbe II.

La courbe III a été donnée par un anthracite du Donetz à 4 pour 100 de

matières volatiles. La courbe IV est relative à un charbon trois-quarts gras du puits Anna (Aix-la-Chapelle). Enfin la courbe V est celle d'une houille flambante de Sosnowice, à 40 pour 100 de matières volatiles.

Nous avons étudié de nombreuses houilles de provenances diverses, et toutes se groupent pour l'instant autour des types que nous venons de décrire.

Nous sommes encore mal renseigné sur les transformations internes que traduisent les anomalies de nos diagrammes. La chute verticale des diagrammes I, IV et V correspond certainement au début de la fusion de la houille, début qui est indiqué par le diagramme dilatométrique à une température beaucoup plus basse que celle normalement admise, en raison de la très grande sensibilité du mode d'observation. Le point A semble correspondre à un léger ramollissement de la matière, car le segment AB est d'autant plus vertical et plus long qu'on applique une force de pression plus élevée sur l'échantillon.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge du métamorphisme dans le Massif Central.* Note de M. **André Demay**, présentée par M. Louis de Launay.

Dans la partie sud du Massif Central j'ai montré antérieurement (1) l'existence d'un ensemble puissant de schistes séricitcux et micaschistes paléozoïques, que l'on peut suivre à travers les Cévennes Méridionales, puis dans la région comprise entre la Montagne Noire et le massif granito-gneissique du Rouergue, et plus à l'ouest jusque sur les feuilles d'Aurillac et de Mauriac. J'ajoutai que dans le massif de Rodez, les micaschistes et les gneiss (sous la seule réserve de quelques éléments incertains) appartiennent à un seul cycle, qui est probablement le cycle hercynien (2). Les travaux de M. M. Thoral (3) et surtout les travaux récents de M. M. Roques (4) ont

(1) *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 944 et 1098; **195**, 1932, p. 804; *Bull. Soc. Géol.*, 5e série, **5**, 1935, p. 3.

(2) Le Dévonien n'étant pas connu dans les monts de Lacaune sur le versant nord de la Montagne Noire, on pourrait penser au cycle calédonien. Mais l'absence de discordance calédonienne dans la Montagne Noire (au sens strict) rend cette hypothèse peu probable.

(3) *Contribution a l'étude géologique des Monts de Lacaune*, Paris, 1935, p. 305.

(4) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 2006.

apporté des faits nouveaux qui renforcent les conclusions précédentes ([5]).

Dans la partie nord-est du Massif Central, j'ai indiqué dès 1929 « que certains éléments cristallins et cristallophylliens de la zone morvano-roannaise semblent bien appartenir au socle précambrien ([6]) » et figuré en 1934 le prolongement de la zone morvano-roannaise, avec l'indication de Précambrien probable, dans la partie nord-ouest du Massif Central ([7]). Plusieurs observations, les unes de 1929, mais encore inédites, d'autres récentes, justifient cette interprétation.

Dans le Morvan, au sud-est d'Avallon, affleurent des orthogneiss subverticaux, dont l'âge antéhercynien est probable. Plus au Sud, dans la région d'Epinac, les gneiss de Saisy sont des gneiss à deux micas, souvent très laminés, mais à cristallisation en partie syntectonique, avec des pendages de 45 à 70°, qui affleurent à la Vesvre de Saizy tout près d'un lambeau de tufs dinantiens, où l'on observe seulement au microscope des traces de séricitisation, et à environ 2^{km} de Viséen, Tournaisien et Dévonien probable, simplement ondulés, avec des pendages souvent faibles et la trace d'un métamorphisme de contact près du granite dinantien de Molinot. Les gneiss à deux micas de Saisy et des gneiss granitoïdes à biotite associés sont donc presque certainement antéhercyniens. Au sud d'Autun, les gneiss de Broye qui passent à du granite, ont une direction nord-ouest, orthogonale aux directions hercyniennes du Morvan et de l'Autunois. La grande bande gneissique du Charolais comprend des gneiss à biotite mêlés de granite et des gneiss alcalins d'injection souvent laminés, avec des pendages de 45 à 60° à hauteur du Creusot, une allure souvent subverticale à hauteur de Montceau-les-Mines. Là encore, les conditions tectoniques diffèrent de celles que l'on observe dans le Paléozoïque antéstéphanien au nord de cette bande gneissique près du Creusot, au Sud près de Matour, à l'Ouest près de Gilly-sur-Loire.

Plus à l'Ouest, entre les fosses tertiaires du Velay et de la Limagne, près de la pointe nord des Monts de la Madeleine, qui sont constitués essentiellement par un granite viséen, les gneiss du Donjon, gneiss d'injection laminés proches d'un orthogneiss, sont probablement antérieurs au marbre dévonien de Saint-Léon et antéhercyniens.

([5]) Ces conclusions sont indépendantes de la question des granulites du Mendic, auxquelles MM. Blayac, Michel-Lévy et Thoral ont attribué un âge précambrien.

([6]) A. Demay, *Bull. Serv. Carte Géol.*, 34, 1929, p. 23.

([7]) A. Demay, *Rev. Géogr. phys. et Géol. dyn.*, 7, 1934, planche C.

Dans la partie nord-ouest du Massif Central, j'ai signalé récemment [8] quelques faits en faveur de l'âge antéhercynien des micaschistes de Châteauneuf et de Bromont, en accord avec l'opinion formulée d'abord par M. de Launay, puis par M. Garde et avec mes conclusions antérieures de 1934 et 1935.

Dans le Lyonnais, où l'âge hercynien du métamorphisme était admis, j'ai exprimé en 1934 quelques réserves à ce sujet et envisagé l'existence possible de formations antéhercyniennes [9], réserves confirmées et précisées ultérieurement par une observation de MM. J. Jung et E. Raguin, et par des observations de M. Alb. Michel-Lévy. Mais l'étude de l'âge des granites conduit cependant dans les Cévennes septentrionales et peut-être aussi dans le Lyonnais à admettre comme probable un âge hercynien pour l'essentiel des injections magmatiques, du métamorphisme et de l'orogenèse, même s'ils se superposent parfois à des phénomènes plus anciens.

En résumé, le fait fondamental actuellement acquis consiste dans l'opposition que j'ai établie entre l'existence de gneiss et micaschistes antéhercyniens dans les parties nord-est et nord-ouest du Massif Central et l'âge hercynien des gneiss, micaschistes et schistes sériciteux dans la partie méridionale de ce Massif. Dans le géanticlinal septentrional, où le socle ancien subsiste, le magma granitique hercynien est monté très haut, donnant même lieu en surface aux coulées et tufs rhyolitiques viséens. Dans le Sud, la continuité d'une zone de métamorphisme hercynien, depuis les Cévennes méridionales jusqu'en Corrèze et probablement plus à l'Ouest, est aussi importante pour la chaîne hercynienne que l'existence des schistes lustrés pour la chaîne alpine. Quant à la zone intermédiaire, imprégnée, injectée ou traversée par du granite qui, pour des raisons de continuité avec les granites hercyniens du Nord et du Sud, est surtout hercynien, on peut hésiter, depuis Ussel jusqu'à Brioude et Tarare, pour les micaschistes, paragneiss et amphibolites, entre un métamorphisme antéhercynien ou hercynien.

---

(8) A. Demay, *C. R. Soc. Géol. France*, 5e série, 7, 1935, p. 98.
(9) A. Demay, *Rev. Géog. phys. et Géol. dyn.*, 7, 1934, p. 195.

GÉOLOGIE. — *Sur les niveaux fossilifères de l'Albien dans la fosse vocontienne (Drôme, Hautes-Alpes et Basses-Alpes).* Note [1] de M. **Maurice Breistroffer**, présentée par M. Charles Jacob.

L'étage albien est représenté dans la fosse vocontienne par des sédiments marneux ou gréseux, dans lesquels l'établissement de coupures stratigraphiques est rendu difficile par la rareté des fossiles et leur faible valeur caractéristique.

Néanmoins, les longues recherches de plusieurs paléontologistes ont permis peu à peu d'y distinguer plusieurs niveaux successifs, parmi lesquels, seul, l'Albien moyen n'est pas nettement représenté par une faune particulière :

I. Zone à *Diadochoceras nodosocostatum*. — Reconnue par M. Ch. Jacob (1905), elle est constituée par des calcaires marno-gréseux à rares empreintes de *D.* cf. *nodosocostatum* d'Orb. sp. (*fide* Paquier), *Acanthoplites* aff. *Bigoureti* Seun. sp. et *A.* (*Hypacanthoplites*) *Nolani* Seun. sp., à Eygalayes, au Serre-Chaïtieu, à Vesc, à Bourdeaux, à Rosans et vers Chauvac (leg. Ch. Lory, Paquier et Jacob).

II. Zone à *Leymeriella tardefurcata*. — V. Paquier (1900) a signalé à Arnayon des marnes feuilletées à *L. tardefurcata*, faciès très spécial rappelant celui découvert par M. P. Lory (1905) au Dresq, près Saint-Julien-en-Bochaine. Ces marnes à *Neohibolites minor* Stoll. du Dresq présentent un banc peu épais, où sont condensées de nombreuses Ammonites écrasées à test nacré : *Puzosia* cf. *Quenstedti* Par. et Bon. sp., *Acanthoplites* (*Hypacanthoplites*) *Milletianus* d'Orb. sp., *Leymeriella tardefurcata* Leym. sp., *L. Revili* Jacob, *L. regularis* Brug. sp., *Douvilleiceras* cf. *mammillatum* Schloth. sp., *Protanisoceras* (?) aff. *nerthense* Math. sp., etc. (leg. P. Lory, A. Lambert et Brst.). Il semble y avoir d'intéressantes analogies avec la faunule décrite par Mathéron dans la chaîne de la Nerthe (Basse-Provence) et surtout avec les schistes à *Leymeriella* d'Hohenschwangau en Bavière (leg. W. Kilian 1901).

III. Zone à *Hysteroceras Orbignyi* ? — Les marnes des environs de Rosans renferment des fossiles pyriteux, rapportés par M. Ch. Jacob à l'Albien moyen, mais représentant plutôt l'Albien supérieur : *Salfeldiella* aff. *Aphrodite* P. Fall. et Term. sp., *Phylloceras subalpinum* d'Orb. sp., *P. seresitense* (Perv.), *Tetragonites Jurinianus* et var. *nautiloïdes* Brst. nov. comb. (= *T. Timotheanus* Pict. sp. « var. nautiloïde » *in* Pict. et R.), *T. Kiliani* Jacob, *Kossmatella Agassiziana* Pict. (!) sp. (= *K. Chabaudi* E. Fall., Jacob — Non *K.* « *Agassiziana* » Jacob 1908 *in Mém. Soc. Géol. Fr.*, 15, n° 38, pl. 1, fig. 9 = *K. Demolyi* nov. sp.; nec « var. » ap. Ooster 1863, Pétr. remarq. Alp. suis., 3e part., pl. 25, fig. 12-13 = *K. Oosteri* nov. sp.), *K. Mühlenbecki* E. Fall. sp., *Eogaudryceras* nov. sp. aff. *Shimizui* Brst., *Desmoceras latidorsatum*

[1] Séance du 3 mai 1937.

Mich. sp. var. plur., *Puzosia Spathi* Brst., *P. furnitana* (Perv.), *Scaphites* cf. *Hugardianus* Pict., *Torneutoceras virgulatum* Brgn. sp., *Lechites Gaudini* Pict. et C. sp. em. Brst., *Hemiptychoceras gaultinum* Pict. sp., etc. (leg. Paquier, A. Lambert, Auberic et Brst.). Cette faune, presque exclusivement composée d'Ammonites lisses, se retrouve à Hyèges, Moriez, Bevons, Noyers, Arnayon, Vesc (les Bruges) et Glaise près Veynes. Au pas de Lauzun, dans la forêt de Saou, elle fait place à des grès verdâtres avec *Hysteroceras* (?) sp. ind. et *Actinoceramus sulcatus* Park. sp. (leg. de Rouville, Hébert, Roman et Brst.).

IV. *Vraconien.* — Ce sous-étage ne semble représenté qu'à Glaise (cf. Jacob 1907) par des marnes à rares fossiles pyriteux : *Phyllopachyceras* aff. *Whiteavesi* Kossm. sp., *Turrilites Bergeri* Brgn. sp., etc. (leg. A. Lambert et Brst.), et peut-être à Eygalayes par des grès marneux à *Stoliczkaia dispar* d'Orb. sp. (fide Paquier)?

En résumé, l'Albien de la fosse vocontienne est d'une étude stratigraphique délicate par suite de l'uniformité des divers niveaux dans les séries marneuses et de la difficulté de détermination des Ammonites lisses. Néanmoins ces faunes profondes ont l'intérêt de pouvoir être comparées à celles de pays lointains, beaucoup des espèces qui la composent se retrouvant au même niveau dans toute l'ancienne province mésogéenne.

SÉISMOLOGIE. — *Sur la détermination de la profondeur focale des séismes très éloignés.* Note [1] de M. **Charles Bois**, présentée par M. Charles Maurain.

J'ai exposé [2] quelques résultats tirés de l'étude des séismes à foyer profond pour des distances épicentrales n'excédant pas 11000^{km}. Le travail actuel est destiné à fournir des indications sur la détermination de la profondeur focale des tremblements de terre correspondant à des distances supérieures. On sait que l'interprétation des inscriptions relatives aux séismes normaux est souvent malaisée pour de telles distances : lorsque le foyer est profond, les difficultés sont encore accrues. J'ai donc renoncé pour l'instant à procéder, comme dans mes recherches précédentes, à une étude systématique et je me suis borné à examiner, pour les années 1923-1935, les inscriptions de Strasbourg correspondant aux tremblements de terre auxquels l'*International Seismological Summary* attribue un foyer profond, ou dont les séismologues de la *Jesuit Seismolo-*

---

(1) Séance du 3 mai 1937.

(2) *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 101, 341 et 948; **204**, 1937, p. 608.

gical Association et divers auteurs ([3]) ont déterminé la profondeur focale.

J'ai utilisé pour ce travail les courbes de Brunner; ces hodocrones sont d'un emploi très commode, malheureusement elles ne sont tracées que pour un petit nombre de phases. C'est pourquoi il ne m'a pas été possible d'obtenir une interprétation satisfaisante pour toutes les inscriptions examinées : au total, je n'en ai retenues que 12, dont la liste figure dans le tableau ci-contre. Cette première étude était terminée lorsque j'ai eu connaissance d'un mémoire de Gutenberg ([4]) consacré aux séismes à foyer profond où l'auteur a fourni les durées de propagation pour un grand nombre de phases et dressé des tables qui permettent l'analyse des séismes les plus éloignés. Les méthodes de calcul sont les mêmes que celles de Wadati, mais la profondeur normale des foyers a été admise égale à 25^{km} (au lieu de zéro).

Pour les distances comprises entre 3000 et 11000^{km}, je me propose d'interpréter ultérieurement mes observations précédentes à l'aide des Tables de Gutenberg et de les comparer avec les résultats obtenus au moyen des Tables de Wadati. Aujourd'hui, je me bornerai à l'examen des inscriptions relatives aux tremblements de terre très éloignés. Parmi les séismes étudiés par les auteurs cités, les Tables de Gutenberg m'ont permis l'analyse de tous ceux pour lesquels les appareils de Strasbourg ont fourni de bonnes inscriptions : ces Tables offrent donc plus de possibilités que les hodocrones de Brunner.

Dans le tableau ci-contre, colonne Strasbourg, j'indique les valeurs de la profondeur focale pour douze tremblements de terre obtenues à l'aide : 1° des Courbes de Brunner ; 2° des Tables de Gutenberg. Les valeurs de la première série sont supérieures ou égales à celles de la deuxième ; l'écart moyen est de 10^{km}. J'avais noté précédemment un écart moyen de 25^{km} entre les Courbes de Brunner et les Tables de Wadati. Dans une autre colonne figurent, à titre d'indication, les valeurs publiées par l'International Summary (I.S.S.). Quant aux résultats fournis par la Jesuit Seismological Association (J.S.A.) et par les autres auteurs, ils sont trop peu nombreux pour permettre la comparaison.

([3]) G. J. Brunner, *Trans. Am. Geoph. Union*, *Fifteenth Annual Meeting*, 1934 (reprinted); R. C. Hayes, *Dominion Observatory Bull.*, n° 107, Wellington, 1936, p. 553; W. C. Repetti, *Weather Bureau Manila Central Observatory*, *Seism. Bull.*, **25**, july-december 1933, p. 47.

([4]) *Bull. Seism. Soc. America*, **26**, iv, p. 342; *Stanford University California*, october 1936.

On peut remarquer que les diverses régions figurant dans le tableau font encore partie de la bordure du géosynclinal circumpacifique. Notons les très grandes profondeurs de foyer observées à Célèbes et aux îles Tonga : ces régions sont parmi celles où les plus grandes profondeurs focales sont atteintes.

Profondeurs focales de quelques séismes très éloignés.

			Profondeur focale d'après						
			Strasbourg.						
Date.	Région épicentrale.	Distance.	Brunner.	Gutenberg.	I. S. S.	J. S. A.	Repetti.	Brunner.	Hayes.
		km	km	km		km	km	km	km
10 sept. 1926.	Iles de la Sonde	11 722	100	80	0,013	–	–	–	–
1er avril 1927.	Iles Tonga	16 978	440	430	0,070	–	–		
14 avril 1927.	Chili	11 800	100	100	0,015		–	–	–
3 juin 1927.	Iles Timorlant	12 967	150	125	0,025	–	–	–	–
24 août 1928.	Nouv. Hébrides	15 967	180	180	0,040	–	–	–	–
8 avril 1929.	Philippines	11 244	500	500	0,090	–	585	–	–
8 nov. 1930.	Célèbes	11 480	700	675	0,075	–	–	–	–
2 mars 1931.	Nouv.-Calédonie	16 700	240	240	0,020	–	–	–	–
6 sept. 1933.	Iles Tonga	17 000	620	600	–	–	–	637	618
10 oct. 1934.	Iles Tonga	17 000	600	575	–	–	600	–	655
24 juin 1935.	Nouv. Hébrides	16 110	140	130	–	140	–	–	–
29 juillet 1933.	Iles Tonga	16 900	500	500	–	490	–	–	–

ÉCONOMIE RURALE. — *Observations en cases lysimétriques sur la mobilisation des réserves azotées et minérales des sols.* Note de MM. **A. Demolon** et **E. Bastisse**, présentée par M. Émile Schribaux.

Nous avons utilisé une série d'observations continues en cases lysimétriques remplies en 1929 de façon homogène avec une terre de limon (couche arable).

Nous ferons remarquer d'abord que les eaux de drainage proviennent surtout des pluies hivernales survenant à une époque où la nitrification est suspendue. Aussi, la quantité des nitrates qu'elles renferment, passe-t-elle par un minimum à la fin de l'hiver. Pour nos cases (profondeur $0^{m},60$), dont la capacité de rétention pour l'eau est voisine de 140^{mm}, on observe que certaines années sèches (1934), une quantité notable de nitrates peut échapper à l'entraînement par lessivage; par contre, cette quantité est négligeable ($< 10^{kg}$ par hectare) pour les années où les pluies d'hiver

ont atteint 200mm (1935-1936). Nous avons utilisé la période allant du 1er mars 1932 au 28 février 1937.

Bilan des exportations. — Les cinq années considérées ont comporté les récoltes suivantes : orge, carottes, blé, avoine, maïs. La culture n'a augmenté l'évaporation que de 17 pour 100 (soit 60mm) par rapport à la jachère non travaillée. Le tableau ci-dessous indique en kilogrammes les exportations moyennes annuelles pour les principaux éléments.

Moyennes annuelles (en kg par ha).	Terres nues drainage A.	Terres cultivées. Drainage.	Récolte.	Total B.	Différences. B — A.
CaO..........	553,6	357,8	23,9	381,7	−171,9
MgO..........	48,4	31,5	10,7	42,2	− 6,2
K^2O..........	12,7	6,9	79,0	85,9	+ 73,2
N............	168,2	82,1	59,3	141,4	− 26,8
S............	86,7	71,9	10,0	81,9	− 4,8
P^2O^5.........	0,35	0,22	31,5	31,72	+ 31,3

Sauf pour P et K, dont l'exportation est presque uniquement le fait des récoltes, on constate que la culture a toujours diminué les pertes du sol, dans une proportion qui atteint son maximum pour CaO. Sous notre climat, la jachère nue contribue donc à intensifier la décalcification des sols en augmentant leur lessivage. Il faut d'ailleurs faire remarquer que la fumure modifie cet état de choses. C'est ainsi que celles des cases nues qui reçoivent annuellement 12 500kg de fumier artificiel, ont donné une augmentation des pertes par drainage de 132kg CaO par hectare, soit 23 pour 100.

Pour les cases nues, le rapport (MgO)/(CaO), dans les eaux de drainage, est resté sensiblement constant, soit 1/8e, celui de ces éléments sous forme échangeable dans le sol étant de 1/12e. Il tend à s'élever pour les cases cultivées, la culture exportant relativement plus de magnésium que de calcium.

En ce qui concerne l'azote, il faut se garder de conclure à une économie d'azote due à la culture, en raison de pertes dont nous discutons plus loin le mécanisme.

Évolution des réserves azotées. — Pour la terre nue, l'azote nitrifié représente en moyenne 1,30 pour 100 des réserves du sol (N = 1,80 pour 1000) soit, pour 30cm d'épaisseur, 84kg par hectare, et, par an, avec des variations allant du simple au double suivant le caractère climatique des années.

L'exportation d'azote (récolte + drainage) s'est abaissée en moyenne de 16 pour 100 dans le cas des cases ayant porté une culture. C'est là un

fait d'ordre général déjà observé au champ par Warington (¹) (1905), E.-J. Russell (²) (1914). Il peut correspondre, soit à une diminution dans la production des nitrates, soit à une destruction de ceux-ci sans qu'on soit définitivement fixé à cet égard. Les faits suivants viennent appuyer la deuxième hypothèse :

1° Le phénomène s'observe dans celles de nos cases soumises à l'irrigation souterraine en période sèche, et dans celles où il y a couverture du sol. Il n'est donc pas dû à un ralentissement de la nitrification résultant de la dessiccation du sol par la culture.

2° S'il y avait effectivement économie des réserves azotées, les cases cultivées devraient, avec le temps, manifester par rapport aux cases nues un accroissement de la quantité d'azote nitrifié. Ce fait n'a pas été observé jusqu'ici.

3° La diminution des sels de calcium exportés par les cases nues ($171^{kg},9$ CaO) est exactement équivalente à celle qui correspond à la diminution des nitrates dans les eaux de drainage ($86,1$ N $= 172^{kg},2$ CaO); ceci permet de conclure à une même activité biologique dans les deux cas.

4° Enfin, le phénomène en question s'observe dans celles de nos cases comportant un apport de paille. Toutefois, dans ce cas, la dépression ne s'observe que la première année, l'azote organique apporté nitrifiant avec lenteur mais progressivement, ainsi que le montrent les résultats suivants :

	1933.	1934.	1935.	1936.
Terre nue témoin	100	100	100	100
Terre nue + 500^g paille par mètre carré	93,3	99,6	107	114,6

En résumé, nous sommes autorisés à conclure que la culture entraîne une consommation de nitrates liée aux phénomènes microbiens du sol, qui s'ajoute à celle due à la nutrition végétale. Ces observations s'accordent avec le fait que, dans les expériences en vases, le coefficient d'utilisation des nitrates apportés demeure toujours notablement inférieur à 100.

(¹) *Trans. Highl. Agric. Soc. Bot.*, 17, 1905, p. 148.
(²) *Journ. Agric. Sc.*, 6, 1914, p. 18.

AGRONOMIE. — *Asymétrie et orientation des micelles argileuses.* Note de M. **Stéphane Hénin**, présentée par M. Charles Mauguin.

Nous avons été amenés ([1]) à supposer que les micelles argileuses étaient asymétriques. Le fait qu'une suspension d'argile ([2]) séchée ne se disperse plus implique en effet que, au cours de la dessiccation, il y a eu attraction entre des charges électriques de signes opposés ou liaison par des fonctions chimiques susceptibles de réagir entre elles. Si ces charges ou ces fonctions sont distribuées irrégulièrement elles constituent des éléments d'asymétrie.

Dans cet ordre d'idées, Sideri ([3]) a montré récemment, en utilisant le microscope polarisant, que l'argile pouvait fournir des dépôts biréfringents auxquels il attribue, suivant le cas, l'état nématique ou l'état smectique.

Nous avons cherché à vérifier et à compléter ces résultats en déterminant les conditions d'orientation des micelles argileuses. Nos expériences ont porté sur une suspension d'argile extraite d'une terre à brique après décalcification, suivant la technique officielle des Stations de recherches agronomiques. Les observations ont été effectuées au microscope polarisant en lumière parallèle entre nicols croisés.

I. *Cas de l'argile à l'état de suspension ou de pâte : a. Orientation par le courant électrique.* — Si l'on dispose dans une goutte de suspension, reposant sur une lamelle sous le microscope, deux petites électrodes à 2 ou 3^{mm} l'une de l'autre et qu'on les soumette à une différence de potentiel de 4 à 8 volts, on voit se former entre les électrodes des traînées d'argile orientée. Avec des électrodes concentriques (un anneau, une électrode au centre), il se forme, suivant le sens du courant, soit une couronne d'argile adhérente à l'anneau, soit une rosace au centre de la préparation, l'argile se déposant sur l'électrode positive. On observe une croix noire sur ces figures (orientation radiale).

b. Orientation par écoulement. — Une suspension s'écoulant dans un tube capillaire devient biréfringente comme l'a déjà montré P. Urbain ([4]).

([1]) S. Hénin, *Annales Agronomiques*, nouvelle série, 6, 1936, p. 455.

([2]) L'argile, au sens agronomique du terme, est constituée par tous les éléments minéraux de diamètre inférieur à 2μ que l'on peut isoler d'une terre, après l'avoir soumise à un traitement dispersant.

([3]) *Soil Sc.*, 42, 1936, p. 381 et 461.

([4]) *Exposés de Géologie*, 4, 1937, p. 49.

c. Orientation mécanique. — Une goutte de suspension amenée à l'état pâteux par dessiccation et striée avec une pointe de bois montre des phénomènes de biréfringence sur les bords des stries.

d. Orientation par congélation. — Une suspension d'argile dont on provoque le gel forme une série de petits fragments biréfringents qui persistent après dégel, à condition toutefois qu'il n'y ait pas d'ion alcalin dans le milieu.

II. *Cas de l'argile séchée.* — En séchant rapidement sur la petite flamme d'un bec Bunsen une goutte de suspension, on obtient facilement des filaments biréfringents et, avec quelque précaution, on peut obtenir des plages orientées. Au cours de la dessiccation, il peut se former des bulles gazeuses soulevant des cloques d'argile. Ces cloques montrent une croix noire en lumière parallèle, par suite d'une orientation radiale de l'argile.

III. *Cas de la réhumectation de l'argile séchée.* — Si l'on humecte une préparation d'argile préalablement séchée sur une lame de verre, on constate 1° le gonflement du dépôt; 2° l'augmentation de la biréfringence; 3° l'apparition sur le dépôt de croix noires ou de figures indiquant l'existence d'une orientation due à la convergence de files de micelles autour d'une ligne ou d'un noyau. Les lignes ou noyaux de convergence de ces petits assemblages peuvent se trouver sur leurs bords ou près de leur centre.

Conclusions. — L'orientation par écoulement et l'orientation provoquée soit mécaniquement, soit par l'intermédiaire du courant électrique, montrent que la micelle argileuse est géométriquement et électriquement asymétrique. La formation de dépôts orientés par dessiccation, et leur cohésion lors de leur réhumectation indiquent qu'il s'est formé des liaisons entre les charges ou les fonctions chimiques distribuées de façon asymétrique sur les micelles, et que ces liaisons ont une grande stabilité. Cet ensemble de faits confirme donc l'hypothèse formulée au début de cette Note.

D'autre part nos observations ne nous ont pas permis de constater d'états identiques aux états mésomorphes. On peut admettre cependant une vague analogie entre les propriétés de l'argile, signalées dans cette Note, et celles des corps nématiques typiques décrites par G. Friedel ([5]).

([5]) *Annales de Physique*, 18, n° 6, 1922, p. 273 et 344.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'action des produits de désintégration de l'aneurine sur* Phycomyces. *Le second facteur de croissance des Mucorinées.* Note de MM. **William Henri Schopfer** et **Albert Jung**, présentée par M. Marin Molliard.

Phycomyces ayant perdu la propriété d'élaborer ses facteurs de croissance, devient dépendant d'une substance auxogène qu'il est nécessaire d'ajouter au milieu; celle-ci est constituée par la vitamine B1 pure (aneurine); elle aide le microorganisme à synthétiser ses propres facteurs de croissance (1).

Des concentrés riches en aneurine, actifs sur *Phycomyces*, manifestant une thermostabilité beaucoup plus élevée que celle admise pour la vitamine B1, nous avons supposé l'existence d'un second facteur de croissance (facteur M) (2). La vitamine pure étant elle-même beaucoup plus thermostable qu'on ne pouvait s'y attendre, nous avons supposé que des produits de désintégration de l'aneurine, formés peut-être sous l'action de la chaleur, privés d'action sur l'animal, pouvaient encore jouer un rôle dans le métabolisme de *Phycomyces* et fonctionner comme facteurs de croissance. Le facteur M ne serait peut-être pas autre chose que l'un de ces produits.

On sait que la molécule d'aneurine peut être scindée en deux constituants, une substance pyrimidique et un thiazol (3). Travaillant avec les deux produits récemment synthétisés par Todd et Bergel (4), 4-amino-5-aminométhyl-2-méthylpyrimidine et 4-méthyl-5-oxyéthylthiazol, ainsi qu'avec l'acide nicotinique et son amide (produits transmis par M. B. C. J. G. Knight, qui nous a suggéré d'en faire l'essai avec *Phycomyces*), nous constatons que les quatre substances sont sans action lorsqu'elles sont utilisées seules, en remplacement de l'aneurine.

Sur milieu agarisé, le thiazol déclenche un développement un peu plus intense que celui du contrôle, sans facteur de croissance, mais de beaucoup inférieur à celui qui est conditionné par l'aneurine pure. Par contre, si l'on

---

(1) W. H. Schopfer, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1965.

(2) W. H. Schopfer, *Zeitschr. f. Vitaminforsch.*, 4, 1935, p. 187.

(3) R. R. Williams, R. E. Waterman, J. C. Keresztesy et E. R. Buchman, *Journ. Amer. chem. Soc.*, 57, 1935, p. 536.

(4) A. R. Todd, F. Bergel et A. Jacob, *Journ. chem. Soc.*, 1936, p. 1555; A. R. Todd et F. Bergel, *ibid.*, 1937, p. 364.

adjoint au milieu inactif les deux constituants *ensemble*, chacun aux doses de 0,01 à 0,4$^{\gamma}$ par culture de 25$^{cm^3}$, on observe un développement en tous points identique à celui obtenu avec l'aneurine (molécule entière).

On peut donc conclure à une différence fondamentale entre l'action de la vitamine sur le microorganisme et celle exercée sur l'animal; chez ce dernier, seule la molécule entière, avec la liaison caractéristique des deux constituants, est capable de fonctionner comme vitamine.

Nous ne savons rien du mécanisme d'action de l'aneurine sur *Phycomyces;* il est possible que le microorganisme soit capable de scinder la molécule de vitamine et d'utiliser séparément les deux constituants, à des fins diverses. Cette hypothèse semble confirmée par l'observation que l'extrait d'un thalle de *Phycomyces*, cultivé en présence de vitamine B1 et capable d'activer une nouvelle culture du microorganisme, ne contient pas trace d'aneurine (test animal). On peut donc supposer que le microorganisme ne synthétise pas à nouveau la molécule de vitamine; en dernière analyse, ce n'est pas à celle-ci qu'il faut attribuer l'action caractéristique observée, mais bien à ses constituants.

Si nous admettons que le facteur de croissance n'intervient pas extérieurement à l'organisme (en agissant par exemple sur l'un des composants du milieu), mais qu'il est bien absorbé par *Phycomyces*, on peut supposer que les traces de thiazol et de pyrimidine donnent à l'organisme la possibilité de synthétiser quelque constituant important et indispensable de la matière vivante (autre facteur de croissance, enzyme, etc.).

Il n'est pas impossible que l'acide nicotinique et son amide, inactifs lorsqu'ils sont employés seuls, soient capables de renforcer l'action des facteurs de croissance lorsqu'ils leur sont ajoutés. Si les deux constituants sont capables d'agir sans se trouver sous forme de la combinaison caractéristique de l'aneurine, on peut s'expliquer certaines divergences observées lors de la comparaison des résultats fournis par les tests animal et végétal. *Phycomyces* n'en demeure pas moins le test le plus sensible connu pour la vitamine pure.

Il reste à démontrer si les deux constituants ensemble, dont on peut admettre l'existence simultanée dans un tissu, peuvent représenter le second facteur de croissance. D'autre part, connaissant la nature chimique exacte des facteurs actifs, il devient possible de rechercher jusqu'à quel point leur action est spécifique et de quelle manière de faibles modifications de structure retentissent sur l'action auxogène et son intensité.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Étude des échanges minéraux chez les poissons homéiosmotiques*. Note ([1]) de Mme **Andrée Drilhon**, présentée par M. Paul Portier.

Dans notre étude sur la régulation minérale des poissons sténohalins (Carpe) nous étions arrivés aux conclusions suivantes : le sang d'un animal plongé dans un milieu enrichi progressivement en eau de mer maintient sa concentration moléculaire constante jusqu'à ce que le Δ du milieu extérieur atteigne — 0°,67. Cette valeur définit le « Δ critique ».

Pour des concentrations plus fortes du milieu extérieur le sang s'enrichit en sel (sodium, potassium, calcium, magnésium) et cela avec des valeurs différentes selon les cathions.

Nous avions émis l'hypothèse que le muscle intervenait dans la régulation minérale du milieu intérieur en se comportant comme un véritable « réservoir de sels ».

Ce sont les résultats concernant ces recherches que nous apportons ici.

Nous avons dosé les cathions alcalins et alcalino-terreux dans le muscle de Carpe ayant vécu :

24 heures dans l'eau de mer diluée se congelant à — 0°,90; 10 heures à — 1°,02; 1 heure et demie dans de l'eau de mer pure (se congelant à — 2°,02).

Nos résultats se rapportant à 1000g de tissus frais sont consignés dans le tableau ci-dessous :

	Eau douce —0°,02.	Bain n° 1 —0°,90 (24 heures).	Bain n° 2 —1°,02 (10 heures).	Eau de mer —2°,02 (2 h. 1/2).	Variations %.
Teneur en eau......	81 %	80,3 %	80 %	79,5 %	= 1,85 %
Matières minérales.	0,80 ‰	0,85 %	0,90 %	0,93 %	
Sodium...........	0,980 ‰	1,25 ‰	1,75 ‰	1,805 ‰	+ 84 %
Potassium........	3,50 ‰	2,95 ‰	2,65 ‰	2,60 ‰	— 24 %
Calcium..........	0,160 ‰	0,180 ‰	0,210 ‰	0,250 ‰	+ 56,6 %
Magnésium.......	0,010 ‰	0,018 ‰	0,020 ‰	0,0225 ‰	+ 120 %

Il résulte de la lecture de ce tableau que le muscle d'un animal sténohalin plongé dans un milieu hypertonique a sa teneur en sels augmentée. (La teneur en eau ne variant que de 2 pour 100 dans les cas extrêmes, l'enrichissement en sels ne peut être imputé à la déshydratation.)

([1]) Séance du 10 mai 1937.

L'élévation du taux peut atteindre 84 pour 100 pour le sodium, 56,6 pour 100 pour le calcium, 120 pour 100 pour le magnésium.

Par contre le taux du potassium diminue de 24 pour 100.

Nos résultats rejoignent ici ceux de Kaplanski et Boldyrewa (²) sur le muscle du Cyprin doré.

Nous nous sommes demandé si le muscle des poissons *euryhalins* réagissait de la même façon lors des adaptations aux changements de salinité.

Nous savons que la régulation minérale du milieu intérieur n'est pas la même chez l'anguille que chez la carpe. En effet, chez l'anguille d'eau douce plongée brutalement dans l'eau de mer, le taux des substances salines s'accroît dans les premières heures, passe par un maximum et décroît régulièrement.

L'enrichissement en sels du muscle est analogue.

Le muscle d'une anguille d'eau douce plongée dans l'eau de mer augmente sa teneur en sels au bout de 2 heures et demie; chez l'animal adapté depuis plusieurs jours jusqu'à 1 an la salinité musculaire est presque identique à celle d'un animal vivant dans l'eau douce.

Les résultats analytiques sont les suivants :

	Eau douce.	Eau de mer (2 h. 1/2).	Eau de mer (1 an).
Teneur en eau	62,4 %	57,20 %	61,5 %
Potassium	1,817 ‰	2,92 ‰	1,95 ‰
Calcium	0,190 ‰	0,208 ‰	0,198 ‰
Sodium	0,906 ‰	1,74 ‰	1,02 ‰

Pendant un temps très court (2 à 3 heures) l'anguille paraît donc se comporter comme la Carpe. Le poisson euryhalin se comporte sensiblement dans ces limites comme le poisson sténohalin. Mais le mécanisme d'équilibration de l'anguille temporairement altéré se rétablit rapidement et l'autonomie du milieu intérieur s'affirme à nouveau.

(²) *J. Physiol. U. R. S. S.*, 14, 1933, p. 219-227 (en russe).

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les mécanismes produisant la déhiscence des spermatophores d'*Eupagurus Brideauxi *Leach.* Note [1] de Mlle **M. Hamon**, présentée par M. M. Caullery.

D'après la description de S. Mouchet [2], les spermatophores de ce Crustacé Paguride possèdent la structure suivante :

Les spermies, noyées dans un liquide hyalin très fluide, forment une masse allongée, enfermée dans une *ampoule* (*a*, *fig.* 1). Celle-ci, par un court pédoncule (*p*), s'attache sur une *embase* (*e*) collante. Un petit *réservoir accessoire* (*ra*) est fixé à la base de l'ampoule. Mais ce que l'auteur n'a pas vu, c'est qu'en réalité, l'ampoule n'est pas simple. Elle est constituée par 2 valves, soudées l'une à l'autre selon une ligne longitudinale, de position constante, qui fait le tour de la coque (*fig.* 2). La ligne de suture des valves peut se voir sous certaines incidences; mais le plus souvent, elle est fort difficile à observer; car elle se confond avec le bord de l'ampoule. On peut la voir en toute netteté sur les coques vides, surtout si on les colore au bleu de toluidine (*s*, *fig.* 3).



1-2, spermatophores vus sur deux faces différentes; 3, coque vide avec ligne de suture colorée au bleu de toluidine; 4, déhiscence habituelle; 5, déhiscence avec colloïde floculé; 6, déhiscence en fente large; 7, déhiscence par des valves.

(1) Séance du 10 mai 1937.

(2) *Spermatophores des Crustacés décapodes, Anomoures et Brachyoures et castration parasitaire chez quelques Pagures* (*Thèse*, Paris, 1931).

D'autre part, le liquide hyalin entourant les spermies est en réalité un sol colloïdal très facilement coagulable.

Extraits de l'appareil génital et placés dans l'eau de mer, les spermatophores n'éclatent pas. Mais, comme l'a montré F. Bloch (3), sous l'influence d'une pression exercée de l'extérieur, on provoque leur déhiscence. Une fente apparaît, toujours au même endroit, par laquelle les spermatozoïdes sont projetés avec le liquide hyalin qui les enrobe. Les spermies ainsi libérées, se dissocient peu à peu en un nuage qui se disperse lentement (*fig.* 4). L'expérience prouve qu'à l'intérieur de la coque, il y a une légère pression, et que l'éclatement, dans les conditions décrites, s'effectue en un endroit privilégié. Pour qu'il ait lieu, il faut donc que la pression interne dépasse la résistance de l'ampoule en ce point. Or, celui-ci correspond à une *région de la ligne de suture* des deux valves. Cette ligne représente donc un lieu de moindre résistance de la coque spermatique.

La *pression de déhiscence* est due au gonflement par l'eau, du colloïde interne du spermatophore, et aussi des spermies elles-mêmes; et toute cause qui amènera l'eau à l'intérieur du réservoir, pourra provoquer son ouverture. On voit donc que les variations de perméabilité à l'eau de la paroi de l'ampoule pourront jouer un rôle dans la déhiscence du spermatophore. Mais la coque elle-même est un colloïde élastique et plus rigide. Il peut aussi s'imbiber d'eau, se gonfler et se distendre. Pour qu'il y ait éclatement, il faudra donc que la pression interne dépasse la limite d'élasticité de l'ampoule et la résistance de la suture. Ceci paraît le cas de l'eau distillée. Les spermatophores se dilatent tous, mais une certaine proportion seulement éclate; le colloïde interne est floculé en un boudin gonflé (*fig.* 5).

Dans l'eau acidulée, la dilatation d'ensemble du spermatophore a encore lieu; mais il n'y a jamais d'éclatement. Cela peut s'interpréter, soit par une augmentation de la résistance de la ligne de suture, soit par une diminution relative de l'imbibition du colloïde central.

Dans l'eau alcalinisée, on observe un gonflement d'ensemble, qui peut être considérable. Il y a toujours éclatement, dû, soit à une diminution de la résistance de la suture, soit à une augmentation très rapide de la pression. Il est à remarquer qu'il y a projection de la masse spermatique dilatée, mais solide. Les sels de l'eau de mer paraissent diminuer fortement la perméabilité à l'eau de la coque, ainsi que les solutions isotoniques de chlo-

---

(3) *Trav. Stat. Zool. Wimereux*, 12, 1935, p. 183.

rures alcalins (K, Na) ou alcalino-terreux (Ca, Mg) ou de glucose. La pression osmotique externe joue donc un rôle dans l'imbibition du colloïde central.

Les variations de résistance de la ligne de suture apparaissent nettement dans l'action du produit de macération du foie. Il ne semble pas augmenter la pression interne; mais le ciment de la ligne de suture est plus ou moins dissous et l'ouverture se fait par une fente large (*fig.* 6), ou deux valves terminales (*fig.* 7).

En définitive, l'éclatement des spermatophores d'*E. Prideauxi* relève de deux grands mécanismes très distincts :

1° *Augmentation de la pression interne*, qui peut être produite :

a. Par une *pression mécanique* appliquée sur l'ampoule;

b. Par une *action osmotique simple*, la coque fonctionnant comme une membrane perméable, modifiable par les agents externes;

c. Par *imbibition du liquide interne floculé;*

d. Par *gonflement simultané des spermies et du colloïde*.

2° *Diminution de la résistance de la ligne de suture*, par attaque ou digestion du ciment qui réunit les deux valves.

D'ailleurs ces deux mécanismes ne sont pas exclusifs l'un de l'autre et peuvent intervenir en même temps.

BIOPHYSIQUE. — *Sur le mécanisme de la mort cellulaire par les hautes pressions; modifications cytologiques accompagnant la mort chez la levure.* Note de M. **Basile Luyet**, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Une pression de 4800^{atm} tue en 2 minutes, environ 20 pour 100 des cellules d'une culture de levure (*Saccharomyces cerevisiæ*), une pression de 6000^{atm} en tue environ 75 pour 100. Nous nous proposons de décrire dans cette Note les détails cytologiques observés à l'ultramicroscope dans les cellules tuées à 4800^{atm} et à 6000^{atm} et dans les cellules survivantes soumises à ces pressions pendant 2 minutes.

Les cellules vivantes, non pressées, montrent à l'ultramicroscope une moyenne de 5 à 6 granules réfringents, souvent animés de mouvement brownien, et faciles à compter. Les cellules pressées à 4800^{atm} présentent, en plus des granulations précédentes, des grains plus petits, difficiles à compter. Les cellules pressées à 6000^{atm} contiennent un nombre plus consi-

dérable de granulations plus grandes, parfois agglomérées en un réseau, et pratiquement impossibles à compter [1]. Dans ces expériences il est donc possible de suivre pas à pas un processus graduel de floculation et de coagulation. Pour l'instant nous ignorons totalement si cette coagulation est de même nature que celle produite par la chaleur.

Mais les cellules que nous avons appelées mortes parce qu'elles prennent le bleu de méthylène après compression à 4800^{atm}, ne semblent pas contenir plus de granulations réfringentes que les cellules survivantes. D'autre part, les cellules survivantes après compression à 6000^{atm} ne semblent pas contenir moins de granulations que les cellules colorables. La perte de la semi-perméabilité et la coagulation sont donc deux phénomènes dissociables en ce sens qu'une cellule peut prendre le bleu de méthylène et n'être apparemment qu'au début de la coagulation ou, au contraire, présenter une coagulation assez avancée et ne pas prendre le colorant. Des expériences sont en cours sur le problème de la réversibilité de cette coagulation.

Les cellules tuées sont plus petites que les cellules vivantes. Une mesure au micromètre oculaire a donné $5^{\mu},1$ sur $4^{\mu},2$ pour le rapport du grand axe au petit axe chez les cellules vivantes et $4^{\mu},6$ sur $3^{\mu},6$ chez les cellules mortes (moyenne de 100 cellules de chaque catégorie). Le grand axe diminuant d'une fraction moindre les cellules tuées ont donc une forme plus allongée que les cellules vivantes. Ces mesures ont été faites dans des cultures où les cellules étaient ou toutes tuées ou toutes vivantes, ce ne sont donc pas les petites cellules qui meurent avant les autres, il s'agit bien ici d'un rétrécissement accompagnant la mort.

Les membranes des cellules mortes sont intactes, sur fond noir on peut suivre aisément leurs contours et se convaincre qu'ils ne présentent aucune rupture. Le contenu cellulaire n'est pas sorti de la membrane, on s'en rend compte en comparant des cellules tuées par pression hydrostatique et des cellules brisées par pression mécanique, dans ces dernières on peut observer le contenu dispersé et la membrane ébréchée. Comme nous avons toujours utilisé la méthode de la détente brusque, il semble donc que les phénomènes observés à la décompression chez les animanx supérieurs, tels que la mise en liberté de gaz dissous ou la lacération des cellules, ne jouent pas de rôle appréciable chez la levure, dans les conditions mentionnées. Nous avons d'ailleurs mis en évidence par la méthode statistique l'inefficacité de la

---

(1) Des photographies seront publiées dans un autre Recueil.

détente brusque (du moins après des pressions de courte durée). Une série d'expériences où la pression a été établie par degrés pendant 3 minutes, maintenue à son maximum de 5000^{atm} pendant le même temps, puis relâchée par degrés pendant 3 minutes a fourni 48, 43 et 45 pour 100 de cellules mortes; les cultures témoins traitées à la même pression maxima, mais avec ascension rapide et détente brusque, ont donné 45, 43 et 42 pour 100 de cellules mortes.

Résumé. — Le processus de la mort de la levure par les hautes pressions est précédé d'une floculation ou coagulation graduelle, qui peut se produire sans la perte de la semi-perméabilité. Les cellules tuées subissent un rétrécissement, mais leurs membranes sont intactes. La détente brusque ne produit aucune lacération et n'augmente pas le pourcentage de cellules mortes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le cuivre, le zinc et le cobalt dans les organes des mollusques lamellibranches.* Note [1] de M. **Robert Paulais**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons indiqué [2] quelques résultats relatifs au dosage du nickel dans les organes des mollusques lamellibranches et signalé que nous utilisions, pour son isolement, la méthode au zincate de calcium, qui sépare également le cuivre, le zinc et le cobalt. L'importance des prises d'essai nécessaires au dosage du nickel permettant ceux du cuivre et du zinc, nous les avons dosés en même temps que le nickel dans les organes des mollusques, et nous avons tenté également le dosage du cobalt.

Le zinc a été dosé par voie pondérale, à l'état de sulfate de zinc anhydre, selon la technique de G. Bertrand et Javillier [3]. Pour le cuivre et le cobalt, nous avons utilisé des méthodes colorimétriques, l'intensité de la coloration étant appréciée au moyen du photomètre à cellules photoélectriques de P. Meunier [4].

Pour le cuivre, lorsque la prise d'essai en contenait suffisamment, nous avons utilisé la coloration donnée par ses sels avec l'ammoniaque. Pour des

(1) Séance du 10 mai 1937.

(2) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 685.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1908, p. 114.

(4) *Thèse Doct. Sciences phys.*, Paris 1936.

teneurs de $0^{mg},5$ à 3^{mg} de cuivre dans 10^{cm^3}, l'erreur absolue de la mesure est de $0^{mg},02$; c'est là une méthode de dosage rapide et précise, susceptible d'être généralisée à tous les cas de dosage du cuivre, pour des prises supérieures à $0^{mg},5$ de métal.

Une telle quantité de cuivre dans nos prises d'essai étant exceptionnelle, il nous a fallu, dans la majorité des cas, recourir à la coloration brune du ferrocyanure de cuivre, vingt fois plus sensible environ. Cette technique est d'une application plus difficile que la précédente; il est nécessaire d'obtenir un hydrosol de ferrocyanure de cuivre parfaitement limpide, donc d'éviter la présence de métaux donnant des ferrocyanures insolubles, et amorçant la floculation du ferrocyanure de cuivre. Nous y sommes parvenus, en séparant au préalable, le cuivre des autres métaux précipitant par l'hydrogène sulfuré en milieu chlorhydrique, à l'état de combinaison avec le sulfocyanure d'ammonium et la pyridine, selon la technique de Spacu. Le complexe est isolé par épuisement au chloroforme et transformé en ferrocyanure de cuivre. L'erreur absolue de la mesure est de $0^{mg},002$, pour des solutions renfermant de $0^{mg},01$ à $0^{mg},2$ de cuivre dans 10^{cm^3}.

La teneur en cobalt des animaux étant très faible, la coloration obtenue par l'action de la diméthylglyoxime est insuffisante. Nous avons utilisé la teinte orangée donnée par l'α-nitroso-β-naphtol et avons pu ainsi évaluer des quantités de cobalt de 1 à 10^{γ} dans 10^{cm^3}, avec une erreur absolue de $0^{\gamma},1$.

Les principaux résultats sont les suivants :

	Milligrammes pour 1000^g de matière sèche.		
	Zinc.	Cuivre.	Cobalt
Mya arenaria.			
Siphons	16	6	0,140
Branchies	78,9	8,4	0,69
Manteau	60	6,5	non décelé
Hépato-pancréas	81,3	12,25	0,45
Pied, organes génitaux	157	10,4	non décelé
Muscles	non décelés dans $4^g,75$ d'organe sec		
Pecten maximus.			
Branchies, manteau	107	8,6	0,55
Hépato-pancréas	740	32,4	0,76
Pied, organes génitaux	400	18,5	non décelé
Muscle	250	3	non décelé

	Milligrammes pour 1000g de matière sèche.		
	Zinc.	Cuivre.	Cobalt.
Gryphea angulata.			
Branchies	3020	214	0,85
Manteau	3030	292	0,92
Hépato-pancréas, organes génitaux	3870	252	0,22
Scrobicularia piperita.			
Siphons, branchies, manteau	92,9	22	0,44
Hépato-pancréas	388	25	1,28
Pied, organes génitaux	60	12,5	non décélé
Cardium edule.			
Branchies, manteau	25,2	4,9	1,7
Pied, organes génitaux	113	12,3	0,59
Hépato-pancréas	137,5	17	0,69

Les résultats relatifs au zinc confirment ceux de G. Bertrand et Vladesco [5] : la gryphée est exceptionnellement riche et, parmi ses organes, en particulier l'hépato-pancréas et les organes génitaux. Pour le cuivre, la gryphée présente aussi une teneur très élevée ; parmi les organes, l'hépato-pancréas se montre le plus riche.

Pour le cobalt, les prises d'essai utilisées (4 à 10g de matière sèche) ont été, dans plusieurs cas, insuffisantes. Sa localisation semble parallèle à celle du nickel, mais *Cardium edule* ne présente pas la teneur élevée que nous avons signalée pour le nickel. D'une manière générale, il y a moins de cobalt que de nickel dans les organes correspondants.

PHYSIOLOGIE MICROBIENNE. — *La fonction de l'hémine, facteur de croissance pour* Hemophilus influenzæ. Note [1] de M. **André Lwoff** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Félix Mesnil.

L'hémine est depuis longtemps reconnue (Olsen 1920, Fildes 1921) comme l'un des facteurs de croissance (facteur X) pour *Hemophilus*

---

[5] *Bull. Soc. Chim.*, 33, 1923, p. 341.

[1] Séance du 10 mai 1937.

influenzæ, mais son mode d'action n'a jamais été élucidé (²). Cependant le rôle de l'hémine, en tant que facteur de croissance, a été déterminé pour certains Trypanosomides (³) : ces Flagellés parasites l'utilisent pour la synthèse de leur système catalytique respiratoire (⁴). Nous avons recherché si l'hémine intervient de la même manière dans le métabolisme des Bactéries parahémotrophes.

Les conditions de l'expérimentation sont les suivantes : on mesure comparativement la respiration des bactéries additionnées ou non du facteur dont on étudie l'action. Il est indispensable d'utiliser des cultures dont la multiplication est arrêtée faute de ce facteur. Dans le cas qui nous occupe, nous avons donc d'abord établi la dose limite de sang (source d'hémine) nécessaire pour *Hemophilus influenzæ*. En eau peptonée, additionnée de facteur V en excès, sous forme d'extrait de levure, cette dose limite est de 1 pour 4 à 5 millions de sang, soit environ 1 pour 1 milliard d'hémine. Aux dilutions limites, le développement est en relation avec la quantité d'hémine présente dans le milieu.

Les cultures destinées aux mesures de respiration sont faites dans des fioles plates contenant 150^{cm^3} d'eau peptonée + un excès de facteur V (extrait de levure) + du sang défibriné hémolysé de lapin à la dilution de 1 pour 3000000 à 1 pour 3750000. On ensemence avec 1^{cm^3} d'une culture de 6 heures à 37° en eau peptonée + facteur V + sang à 1 pour 1200000. Après 20 à 27 heures à 37°, les cultures sont centrifugées et le culot repris en eau peptonée additionnée de facteur V. L'émulsion bactérienne est alors introduite à raison de 2^{cm^3} dans les récipients de manomètres de Warburg. Dans le diverticule, on ajoute $0^{cm^3},4$ d'eau peptonée (telle quelle ou additionnée d'hémine ou de sang en quantité connue) que l'on mélange à la suspension microbienne au moment voulu. Ainsi l'on mesure, à 37°, la consommation d'oxygène des bactéries, comparativement avec ou sans hémine. La respiration des bactéries, en présence d'hémine, est notablement augmentée : l'hémine en excès (660^{γ} de sang)

(²) Le deuxième facteur, le facteur V, indispensable au développement du bacille de Pfeiffer, a été récemment identifié par nous-mêmes aux pyridine-nucléotides (cozymase de Harden et Young ou coferment de Warburg), *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 520 et 896.

(³) Mme M. Lwoff, *Annales Institut Pasteur*, **51**, 1933, p. 55.

(⁴) A. Lwoff, *C. R. Soc. Biol.*, **113**, 1933, p. 231 et *Centr. f. Bakt.*, *1*, *Orig.*, **130**, 1934, p. 498.

nous a permis d'observer des pourcentages d'augmentation de 156, 177, 197, 199, 324, 397 ([5]).

Cette augmentation de la respiration est très rapide et doit s'effectuer en moins de 7 minutes. La consommation d'oxygène du témoin, comme celle des bactéries + hémine, reste constante pendant 60 à 90 minutes, puis montre une tendance à diminuer. Enfin, au voisinage des doses limites, 6 à 30 γ de sang, il y a une relation très nette entre la valeur de l'augmentation de la consommation d'oxygène et la quantité de sang ajoutée.

Le fait que l'augmentation de la respiration est en relation avec la quantité d'hémine fournie montre bien que l'hémine entre dans la constitution d'un système catalytique. Remarquons que le facteur V, qui intervient lui aussi dans le système respiratoire, est hors de cause dans nos expériences puisque nos cultures et nos mesures de respiration sont toujours faites dans des milieux qui le renferment en excès.

L'hémine, considérée comme facteur de croissance, entre donc dans la constitution du système catalytique respiratoire d'*Hemophilus influenzæ*. Elle possède, pour cette bactérie, la même fonction que pour le flagellé *Strigomonas fasciculata*. On peut supposer que, dans un cas comme dans l'autre, elle est utilisée pour la synthèse du cytochrome et de la cytochromoxydase, de la catalase et de la peroxydase.

Si l'on considère le schéma de Keilin (1932)

substrat — déhydrogénases — codéhydrogénases — cytochrome —
cytochromoxydase — oxygène,

on constate que l'absence d'hémine (facteur X) entraîne l'absence complète de catalyseurs-transporteurs qui aboutissent à la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène activé par le système déhydrogénases-codéhydrogénases. Mais l'hydrogène peut également emprunter la voie (Wieland-Thunberg-Warburg)

substrat — déhydrogénases — codéhydrogénases — ferment jaune,

et se combiner soit à l'oxygène, soit à d'autres accepteurs d'hydrogène.

Cette chaîne de réactions, on le voit, est interrompue en l'absence de pyridine-nucléotides. Et nous avons constaté, en effet ([6]), que l'absence de facteur V entraîne, pour *Hemophilus parainfluenzæ*, une quasi immobilisation de l'hydrogène aussi bien en aérobiose qu'en anaérobiose.

([5]) Voir A. et M. Lwoff, *Annales Institut Pasteur* (sous presse).
([6]) *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 896.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Le pouvoir antitoxique du glutathion. Recherches sur le venin de Cobra.* Note de MM. **Léon Binet**, **Georges Weller** et **Charles Jaulmes**, présentée par M. Charles Achard.

Poursuivant depuis longtemps des recherches sur le glutathion, nous avons eu l'occasion d'aborder le problème de son pouvoir antitoxique, signalé par différents auteurs à l'égard de certains poisons minéraux. Parmi les observations que nous avons faites au cours de ces derniers mois, nous présentons aujourd'hui celles relatives au venin de Cobra.

Toutes nos expériences ont été faites sur des cobayes adultes (pesant entre 300 et 400^{g}). Le venin de Cobra sec est dissous, toujours extemporanément, dans l'eau distillée et introduit par la voie sous-cutanée. Les échantillons de venin utilisés tuaient régulièrement les cobayes du poids indiqué en 4 à 6 heures, à la dose de $0^{mg},25$ par kilogramme. Dans nos expériences nous considérons cette quantité de venin comme la dose minima mortelle.

Pour mettre en évidence le pouvoir antitoxique du glutathion, nous avons mélangé des solutions aqueuses de glutathion réduit et de venin. Le mélange injecté à chaque cobaye contenait, sous le volume de 1^{cm^3}, 40^{mg} de glutathion réduit et une quantité de venin sec correspondant à $0^{mg},33$ par kilogramme. Étant donné l'acidité des solutions de glutathion réduit nous les avons au préalable neutralisées avec du bicarbonate de sodium et les mélanges ainsi neutralisés étaient laissés en contact pendant une heure à la température du laboratoire.

L'apparition des symptômes d'intoxication chez les animaux qui avaient reçu ces mélanges par voie sous-cutanée a été nettement retardée et dans certains cas les animaux ont survécu.

La neutralisation par le bicarbonate de sodium des mélanges ainsi préparés étant lente à se stabiliser, nous avons remplacé ce dernier par le phosphate trisodique.

Nous avons alors, dans une deuxième série d'expériences, ajouté les dilutions de venin aux solutions de glutathion réduit ajustées par la méthode colorimétrique à un pH déterminé, à l'aide d'une solution de phosphate trisodique à 10 pour 100. Nous avons injecté aux cobayes des mélanges dont le pH variait entre 6,6 et 8,4.

Dans ces conditions nous avons obtenu régulièrement des survies avec

des mélanges ajustés à des pH compris entre 7,4 et 8,4, tandis que, avec des solutions dont le pH était inférieur à 7,4 les animaux mouraient, avec cependant un certain retard sur les témoins.

Nous concluons de ces expériences que le glutathion réduit manifeste *in vitro* et à un pH compris entre 7,4 et 8,4 un certain pouvoir antitoxique à l'égard d'une quantité de venin de Cobra supérieure à la dose minima mortelle.

La séance est levée à 15^h45^m.

E. P.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1937.

Œuvres médicales d'Alexandre de Tralles, par le Dr F. Brunet, in *Les douze livres de Médecine*, tome, III. Paris, librairie orientaliste Paul Geuthner, 1936; 1 vol. 25^{cm} (présenté par M. M. de Broglie).

The structure of light, explained by classical méchanics, par Santiago Antunez de Mayolo. Lima-Peru, « Empresa editorial Rimac », 1937; 1 fasc. 24^{cm},5 (présenté par M. L. de Broglie).

Géologie et Pédologie. Contribution à l'étude des formations quaternaires de la plaine d'Alsace, par J. Franc de Ferrière. Strasbourg, Imprimerie Alsacienne, 1937; 1 vol. 25^{cm}.

Nikola Tesla. Livre commémoratif à l'occasion de son 80e anniversaire. Belgrade, édition de la Société pour la Fondation de l'Institut Nikola Tesla, 1936; 1 vol. 24^{cm},5.

Principles of soil microbiology, par Selman A. Waksman. Baltimore, The Williams et Wilkins Cy, 1927; 1 vol. 23^{cm},5.

Remise de la médaille Mascart à M. le professeur Arthur-Edwin Kennelly, in *Société française des Électriciens*. Paris, Gauthier-Villars, 1937; 1 fasc. 26^{cm},5.

Les moyens de la domination. La magie, par le Dr Jules Regnault, extrait de la *Grande encyclopédie illustrée des sciences occultes*. Strasbourg, editorial Argentor, 1937; 1 fasc. 24^{cm}.

Université l'Aurore 1936. *Constructions nouvelles. Exposition du Livre français*. Shanghaï, 1936; 1 fasc. $20^{cm} \times 27^{cm}$.

Základy srovnávací morfologie bezobratlých, par le Dr M. Novikov, in *Nová*

encyklopedie přírodních Vèd vydává druhá tridá České Akademie. Praze, České Akademie Vèd a Umèni, 1936; 1 vol. 24^{cm},5 (en langue tchèque).

Pohlavní Rozdíly na lebce Člověka (Revise problèmu, podle vlastního materiálu), par L. Borovanský. Praze, České Akademie Vèd a Umèní, 1936; 1 vol. 27^{cm} (en langue tchèque).

Erozia potchv, in *Institut V. V. Dokoutchaeva de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S.* Moscou-Leningrad, 1937; 1 vol. 26^{cm},5 (en langue russe).

I. Medicinali e il metodo Rinaldi per la cura delle artriti, par D. Marotta, G. Lazzarini, A. Calo, in *Ministero dell' Interno istituto di sanita pubblica*. Rome, 1937; 1 fasc. 26^{cm}, 5.

Om tertiära vedrester av sequaia typ i nordöstra skånes kvartärformation, par Tore Linnell, in *Sveriges geologiska undersökning*, Série C, n° **406**. Stockholm, Norstedt et Söner, 1936; 1 fasc. 24^{cm}.

Jordskalv i Sverige, 1931-1935, par K. E. Sahlström, in *Sveriges geologiska undersökning*, Série C, n° **407**. Stockholm, Norstedt et Söner, 1936; 1 fasc. 24^{cm}.

Årsberättelse för år 1935, in *Sveriges geologiska undersökning*. Stockholm, Norstedt et Söner, 1936; 1 fasc. 24^{cm}.

Beskrivning till Kartbladet fårö, par H. Munthe, J. E. Hede, G. Lundqvist, in *Sveriges geologiska undersökning*, Série A*a*, n° **180**. Stockholm, Norstedt et Söner, 1936; 1 fasc. 24^{cm}.

Carte géologique de Fårö, par J. E. Hede, G. Lundqvist, H. Munthe, in *Sveriges geologiska undersökning*, Série A*a*, n° **180**. Stockholm, 1936; 1 pl. 1/50000e, 60^{cm} × 86^{cm}.

Humus. Origin, Chemical Composition and Importance in Nature, par Selman A. Waksman. Baltimore, The Williams et Wilkins Cy, 1936; 1 vol. 23^{cm},5.

Bidragen tot de oudere kolòniale geschiedenis van het eiland Formosa, par F. R. J. Verhoeven. La Haye, J. C. van Langen; 1 vol. 24^{cm},5.

Inventaire des Périodiques des bibliothèques de Strasbourg, par Marie Kuhlmann. Strasbourg, Bibliothèque Nationale et Universitaire, 1937; 1 vol. 28^{cm}.

Congresso Medico commemorativo do Centenario do Hospital da *Santa Casa da Misericordia de Santos*, par E. de Cerqueira Falcão. São Paulo, Escola Profissionaes Salesianas, 1936; 1 fasc. 23^{cm}.

Study Referring to the relation betwen the spécific inductive capacity and the refractive index of light and of density, par Luis Felipe Vegas. Caracas, Casa de Especialidades, 1936; 1 fasc. 24^{cm}.

ERRATA.

—

(Séance du 19 avril 1937.)

Note de M. *Paul Delens*, Sur les figures de Lemoine et de Brocard dans le tétraèdre :

Page 1151, ligne 3 du bas, formule (2), *au lieu de* $\overline{O\omega_1}$, *lire* $\frac{d_1}{R}\cdot\overline{O\omega_1}$.

(Séance du 3 mai 1937.)

Note de MM. *D. G. Dervichian* et *Maurice Joly*, Sur la viscosité des couches superficielles monomoléculaires :

Page 1320, le tableau doit être rectifié de la façon suivante :

	Débit réduit QL/P pour T = 17°.					
Corps. D(mm) =	0,66.	1,17.	2,65.	3,82.	6.	13,3.
Acide stéarique sur HClN/100 (état fluide).	0,055	0,22	1,6	3,1	7,2	22
Acide oléique sur HClN/100...............	0,095	0,32	1,8	3,5	7,9	22
Trioléine sur eau distillée.................	0,120	0,35	1,9	3,8	8,4	23
Tribenzoïne sur eau distillée..............	0,180	0,46	2,4	4,7	10,1	25

Note de M[lle] *France Bloch*, Contribution à l'étude des thioacides :

Page 1342, ligne 3 de la Note, *lire* et en particulier l'acide monothionebenzoïque C^6H^5CSOH. Dans ce but, l'acide dithiobenzoïque C^6H^5CSSH (¹) a été fait.

Note de M. *René Heilmann*, Sur l'isoamylidène-acétone :

Page 1346, ligne 2 en remontant, *au lieu de* semicarbone, *lire* semicarbazone.

(Séance du 10 mai 1937.)

Note de MM. *Jean Bosler* et *Henri Roure*, Sur la disparition de la Comète de Biéla :

Page 1383, ligne 9, *au lieu de i, lire* $\pi - i$; ligne 13, *au lieu de* 0,0138, *lire* 0,026; ligne 14, *au lieu de* 1,013, *lire* 0,994.